



EP0771772

Biblio

Desc

Claims

Drawing

esp@cenet

**Aluminium nitride sintered bodies and their manufacture**

Patent Number: ☐ EP0771772, A3, B1

Publication date: 1997-05-07

Inventor(s): KOBAYASHI HIROMICHI (JP); BESSHO YUKI (JP); MORI YUKIMASA (JP); YAMADA NAOHITO (JP)

Applicant(s): NGK INSULATORS LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP10072260

Application Number: EP19960307948 19961101

Priority Number (s): JP19950285011 19951101; JP19960176263 19960705; JP19960293129 19961016

IPC Classification: C04B35/581

EC Classification: C04B35/581, C04B37/02B

Equivalents: DE69611964D, DE69611964T, KR227758, TW403730, ☐ US5998320


Cited Documents: US5413360; US5376601; EP0237072; JP7226431; JP63085055; JP63095644

Abstract

An aluminum nitride sintered body has characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a volume resistivity at room temperature is greater than $1.0 \times 10^{<9>}$ OMEGA .cm and is smaller than $1.0 \times 10^{<13>}$ OMEGA .cm. A metal including member has such a construction that a metal member is embedded in the aluminum nitride sintered body mentioned above. An electrostatic chuck is made by the metal including member mentioned above. In the metal including member mentioned above in which the metal member is embedded in the aluminum nitride sintered body mentioned above, a volume resistivity thereof can be controlled without adding a low resistance material in aluminum nitride.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

2-2
42, 7.

(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 771 772 A2**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
07.05.1997 Bulletin 1997/19

(51) Int Cl.⁶: **C04B 35/581**

(21) Application number: 96307948.8

(22) Date of filing: 01.11.1996

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB

(30) Priority: 01.11.1995 JP 285011/95
05.07.1996 JP 176263/96
16.10.1996 JP 293129/96

(71) Applicant: **NGK INSULATORS, LTD.**
Nagoya City Aichi Pref. (JP)

(72) Inventors:
• **Yamada, Naohito**
Kasugai City, Aichi Prefecture (JP)

- **Mori, Yukimasa**
Nagoya City, Aichi Prefecture (JP)
- **Bessho, Yuki**
Nishikasugai-Gun, Aichi Prefecture (JP)
- **Kobayashi, Hiromichi**
Yokkaichi City, Mie Prefecture (JP)

(74) Representative: **Paget, Hugh Charles Edward et al**
MEWBURN ELLIS
York House
23 Kingsway
London WC2B 6HP (GB)

(54) **Aluminium nitride sintered bodies and their manufacture**

(57) An aluminum nitride sintered body has characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a volume resistivity at room temperature is greater than $1.0 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ and is smaller than $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$. A metal including member has such a construction that a metal member is embedded in the aluminum nitride sintered

body mentioned above. An electrostatic chuck is made by the metal including member mentioned above. In the metal including member mentioned above in which the metal member is embedded in the aluminum nitride sintered body mentioned above, a volume resistivity thereof can be controlled without adding a low resistance material in aluminum nitride.

EP 0 771 772 A2

Description**BACKGROUND OF THE INVENTION****Field of the Invention**

The present invention relates to an aluminum nitride sintered body and a method of producing the same, and to a metal including member used as a function gradient member in which a metal member is embedded in an aluminum nitride sintered body. Moreover, the present invention especially relates to an electrostatic chuck preferably used in a semiconductor manufacturing apparatus.

Related Art Statement

Generally, an electrostatic chuck is used for chucking a semiconductor wafer in film forming steps of transferring, exposing, chemical vapor depositing, and sputtering the semiconductor wafer, or in steps of micro-machining, washing, etching, and dicing. As a substrate member of the electrostatic member, a densified ceramics is noticed. Particularly, in a field of semiconductor manufacturing apparatuses, a halogen corrosive gas such as ClF is frequently used as an etching gas or a cleaning gas. Moreover, in order to rapidly heat or cool the semiconductor wafer while the semiconductor wafer is chucked, it is desirable that the substrate member of the electrostatic chuck has a high thermal conductivity. Further, in order not to fracture the substrate member due to a rapid temperature variation, it is desirable that the substrate member has a thermal shock resistivity. A densified aluminum nitride has a high corrosion resistivity with respect to the halogen corrosive gas mentioned above. Moreover, it is known that aluminum nitride has a high thermal conductivity and its volume resistivity is greater than $10^{14} \Omega\text{-cm}$. Further, it is known that aluminum nitride has a high thermal shock resistivity. Therefore, it is preferred to form the substrate member of the electrostatic chuck for the semiconductor manufacturing apparatus by an aluminum nitride sintered body.

On the other hand, in the semiconductor manufacturing apparatus, in order to use the electrostatic chuck as a susceptor for holding the semiconductor wafer, it is necessary to decrease a resistivity of the substrate member. For example, in Japanese Patent Publication No. 7-19831, in order to improve a chucking property of the electrostatic chuck, a volume resistivity of an insulation dielectric layer of the electrostatic chuck is decreased to smaller than $10^{13} \Omega\text{-cm}$ by mixing a conductive material or a semiconductive material into an insulation member having a high volume resistivity. Moreover, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2-22166, ceramic raw materials made of alumina as a main ingredient are sintered under a reduction atmosphere to produce a dielectric ceramic for the electrostatic chuck. In this case, 1-6 wt% of alkali earth metal and

0.5-6 wt% of transition metal, both shown as a weight of oxide, are included in the ceramic raw materials. In this method, for example, a dielectric rate is improved by mixing TiO_2 into alumina ceramics and a volume resistivity is decreased to $10^{12}\text{-}10^{18} \Omega\text{-cm}$, to obtain a high chucking property.

However, a volume resistivity of a highly purified alumina nitride sintered body is greater than $10^{14} \Omega\text{-cm}$, and thus it is too high to use as the substrate member of the electrostatic chuck for the semiconductor manufacturing apparatus. In this case, in order to obtain a sufficient chucking property, it is necessary to form an extremely thin insulation dielectric layer having a thickness smaller than $300 \mu\text{m}$. However, if the insulation dielectric layer is thin as mentioned above, there is a possibility of generating an insulation fracture and so on from one of reaction layers in a surface of the insulation dielectric layer. From this point of view, we understand that it is preferred to make a thickness of the insulation dielectric layer greater than $500 \mu\text{m}$.

However, in the known electrostatic chuck made of aluminum nitride, if the insulation dielectric layer is made thick as mentioned above, a chucking property of the electrostatic chuck is decreased, and thus it is difficult to obtain a sufficient chucking property particularly in a low temperature region in which a volume resistivity is high. Usually, a dry etching process is performed under a low temperature of $-50^\circ\text{C} \sim -60^\circ\text{C}$, and a highly densified plasma CVD process is performed at about 100°C . In these low temperature process, it is difficult to obtain a predetermined chucking property stably.

In the electrostatic chuck in which aluminum nitride is used for a material of the substrate member, we think it is effective to add a metal member having a low resistivity in the substrate member as shown in Japanese Patent Publication No. 7-19831. However, in the electrostatic chuck mentioned above, the metal member having a low resistivity and so on are detached from a surface of the substrate member, and thus there is a possibility of being a cause of semiconductor pollution. Therefore, it is not preferred to use the electrostatic chuck mentioned above for a highly purified semiconductor process such as a process for 8 inch wafer.

SUMMARY OF THE INVENTION

An object of the present invention is to provide an electrostatic chuck which can be used in a wide temperature range from a low temperature of e.g. -60°C to a high temperature of over 300°C , which has a stability with respect to a corrosive substance such as halogen corrosive gas or plasma, and which can reduce or minimize removal of metal and so on from a substrate member thereof.

Another object of the present invention is to provide a metal including member which can be preferably used as an electric apparatus in a process i.e. a semiconductor manufacturing process using an electrostatic chuck

and son on which requires a use of highly purified substrate members.

Still another object of the present invention is to provide an aluminum nitride sintered body in which an amount of metal impurities is small and a volume resistivity thereof is low.

According to the invention, an aluminum nitride sintered body comprises characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a volume resistivity at room temperature is greater than $1.0 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ and is smaller than $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$.

Moreover, according to the invention, an aluminum nitride sintered body comprises characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a g-value of unpaired electrons is smaller than 2.0000 on a spectrum of aluminum nitride measured by an electron spin resonance method.

Moreover, according to the invention, an aluminum nitride sintered body comprises characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and an amount of spin per unit mg of aluminum obtained from a spectrum on an electron spin resonance method is greater than 5×10^{12} spin.

Moreover, according to the invention, an aluminum nitride sintered body comprises characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a main peak of a spectrum measured by a cathode luminescence method exists in a wavelength region from 350 nm to 370 nm.

Further, according to the invention, a metal including member comprises a construction such that a metal member is embedded in a substrate member made of an aluminum nitride sintered body, said metal member and said substrate member are integrally sintered, and a part of said substrate member is made of the aluminum sintered body mentioned above.

The inventors performed an examination having the steps of forming highly purified aluminum nitride powders in which a metal member is included to obtain a formed body, and sintering integrally the thus obtained formed body by means of a hot press method. During this examination, we found that a volume resistivity of the substrate member made of aluminum nitride, to which at least one side of the metal member is contacted, is extremely decreased, and the phenomena lead to the present invention. The phenomena are not known until now in the highly purified aluminum nitride sintered body.

In the metal including member according to the invention, the aluminum nitride formed body and the metal member arranged therein are integrally formed, and thus, in the metal including member, the substrate member made of aluminum nitride is substantially divided by the metal member embedded therein. In this case, the aluminum nitride sintered body having an extremely low

volume resistivity is found at a first portion to which at least one side of the metal member is contacted. In this embodiment, since the aluminum nitride formed body and the metal member are integrally sintered, it is not possible to control in such a manner that only the first portion has a low volume resistivity by adding a low resistance material such as metal in the first portion. In the metal including member according to the invention, a base chemical composition of aluminum nitride is maintained at overall portions of the substrate member, and thus a removal of the low resistance material from the aluminum nitride substrate member can be eliminated completely. Therefore, the metal including member can be used preferably in the semiconductor manufacturing apparatus in which such a removal of the low resistance material must be eliminated.

The metal including member according to the invention can be applied to various purposes which use the member in which the metal member is embedded in the substrate member made of aluminum nitride, and can be preferably used as an electrode embedded member used under an environment in which impurities must be eliminated. As one example of such purposes, ceramic electrostatic chuck, ceramics heater, and high frequency electrode apparatus can be shown, and, particularly, the metal including member according to the invention can be preferably applied to the electrostatic chuck.

In the case of using the metal including member according to the invention as the electrostatic chuck, since a volume resistivity of the first portion is smaller than $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$ at room temperature, it is possible to improve a chucking property of the electrostatic chuck. In this case, if an thickness of the first portion using as an insulation dielectric layer is made greater than 500 μm , it is possible to obtain a sufficient chucking property. This is because, even in that case, electric charges appear on a surface of the insulation dielectric layer from the electrode. Therefore, according to the invention, it is possible to chuck and hold a large semiconductor wafer over 8 inch stably in a wide temperature range from a low temperature such as -60°C to a high temperature such as over 300°C .

Since the substrate member of the metal including member is integrally sintered with the metal member embedded in the formed body, the chemical composition of aluminum nitride which consists the substrate member are not basically varied at between the first portion and the second portion. Here, in the case of using the highly purified aluminum powders mentioned above, it is possible to obtain the aluminum sintered body having a relative density of over 95.0% by sintering integrally by means of the hot press method.

In the present invention, the metal including member may be obtained by preparing an aluminium nitride raw material having an amount of total metal elements other than aluminum of smaller than 100 ppm, forming the thus prepared aluminum nitride raw material to obtain a formed body, embedding a metal member in the

thus obtained formed body to obtain a metal including formed body, and sintering the thus obtained metal including formed body under a temperature of 1850°C-2200°C. In the metal including member, the substrate member is substantially divided into the first portion and the second portion by the metal member. Actually, the second portion was cut out from the substrate member, and a volume resistivity of the second portion was measured at room temperature. As a result, measured volume resistivities are in a range of $3.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{14}$ $\Omega \cdot \text{cm}$.

At the same time, the first portion was cut out from the substrate member, and a volume resistivity of the first portion was measured at room temperature. As a result, measured volume resistivities are decreased under 1.0×10^{13} $\Omega \cdot \text{cm}$. That is to say, a volume resistivity of the first portion is decreased by 10~100 times as compared with that of the second portion. Moreover, a volume resistivity of the first portion does not become under 1×10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$.

In order to use the metal including member as a function gradient member, it is preferred to set a ratio of a volume resistivity between the first portion and the second portion to 1:10 or more.

In raw materials made of aluminum nitride powders, it is better to minimize an amount of metal elements other than aluminum, and an amount of metal elements other than aluminum is preferably under 100 ppm. Here, a term of "metal elements other than aluminum" means metal elements belonging to I a~VIIa, VIII, I b, or II b group in the periodic law table and also a part of elements (Si, Ga, Ge, etc) belonging to III b, or IV b group.

In the present invention, the metal member is embedded in the aluminum nitride formed body. In this step, the following method can be utilized.

Method (1): A preliminary formed body is produced, and a metal member is arranged on the preliminary formed body. Then, ceramics powders are filled on the preliminary formed body and the metal member in a press machine, and then a uniaxial pressure is applied in the press machine to obtain the formed body.

Method (2): Two plate-like formed bodies are produced by a cold isostatic press method, and a metal member is sandwiched by two plate-like formed bodies. Under such a condition, two plate-like formed bodies and the metal member are hot-pressed.

The metal member is formed preferably by a plate-like metal bulk member. In the case that the metal including member is an electrostatic chuck, the metal member is a plate-like electrode made of the metal bulk member. Here, a term "plate-like metal bulk member" means a member formed by arranging a metal wire or a metal plate in a plate-like shape as shown in Figs. 2 and 3 without arranging the metal wire or the metal plate

in a spiral shape or a zigzag shape.

Since the metal member is integrally sintered with the aluminum nitride powders, the metal member is formed preferably by a metal member having a high melting point. As the metal member having a high melting point, use is preferably made of tantalum, tungsten, molybdenum, platinum, rhenium, hafnium or an alloy of these elements mentioned above. From the view point of semiconductor pollution, it is further preferred to use tantalum, tungsten, molybdenum, platinum or an alloy of these elements mentioned above. As for a work chucked by the electrostatic chuck, an aluminum wafer is shown other than the semiconductor wafer.

In order to produce the metal including member according to the invention, it is preferred that the metal member is a metal bulk member and that, in the formed body, a thickness of the first portion is smaller than that of the second portion. In this case, the thicknesses of the first portion and the second portion mean a thickness viewed perpendicularly from a surface of the metal bulk member. It is preferred to set a ratio of thickness between the first portion and second portion to 1:2 ~ 1:50.

Moreover, a volume resistivity of the first portion is further decreased if a thickness of the first portion is preferably set to smaller than 10 mm. In order to produce the metal including member as a function gradient member, it is preferred to set a thickness of the second portion to greater than 10 mm, preferably greater than 20 mm. An upper value of the thickness is not limited here, but is determined according to a size of the metal including member. Moreover, it is further preferred to set a thickness of the first portion after sintering to greater than 1.0 mm and smaller than 10.0 mm, preferably greater than 1.0 mm and smaller than 5.0 mm.

From the view point of a stability on an actual manufacturing, it is preferred to set a thickness of the first portion and a thickness of the second portion to greater than 3.0 mm.

Preferably, in the metal including member mentioned above, the metal member is sintered integrally with the aluminum nitride formed body under such a condition that both of the thicknesses of the first portion and the second portion are set to smaller than 5 mm. In this case, both of volume resistivities of the first portion and the second portion may be decreased under 1×10^{13} $\Omega \cdot \text{cm}$.

In order to further decrease these volume resistivities, it is further preferred to set a thickness of the first portion to smaller than 4.0 mm.

In the case of producing the metal including member according to the invention, it is preferred that the metal member is the plate-like metal bulk member and that the integral sintering is performed under such a condition that a pressure is applied perpendicularly with respect to a surface of the plate-like metal bulk member. In this case, in order to produce the metal including member as the function gradient member, it is preferred to set a ratio of thickness between the first portion and

the second portion to 1:3 or more, particularly 1:5 or more, so as to make a difference of volume resistivity between the first portion and the second portion sufficiently larger as the function gradient member. In this case, an upper value of the thickness ratio does not exist theoretically, but, from the view point of an actual manufacturing, it is preferred to set the ratio of thickness between the first portion and the second portion to 1:50 or less.

As the plate-like metal bulk member, the followings are shown.

- (1) A plate-like metal bulk member made of a thin plate.
- (2) A bulk member in which a plurality of small spaces are formed in a plate-like electrode. This includes a bulk member in which a plurality of small holes are formed in a plate-like member, and a bulk member made of a net. As the plate-like member having a plurality of small holes, use is made of a punching metal. In the case of using the punching metal made of a metal having a high melting point, since the metal having a high melting point is hard, it is difficult to form a plurality of small holes in the plate-like member having a high melting point by punching, and thus a machining cost becomes extremely higher. On the other hand, if use is made of the bulk member made of the net, it is easy to prepare a wire member made of a metal having a high melting point, and thus the metal net is easily formed by knitting the wire members.

In this case, a mesh shape of the metal net and a wire diameter are not limited here. However, the metal including member satisfying a condition of wire diameter: 0.03 mm, 150 mesh ~ wire diameter: 0.5 mm, 6 mesh can be used with no problem. Moreover, a cross sectional shape of the wire member which constructs the metal net may be circular, ellipse, rectangle or the other various rolled shape. Here, 1 mesh means 1 per 1 inch.

When the formed body covering the metal member is sintered under pressure, a sintering temperature is preferably 1850~2200°C according to the invention. In this case, it is preferred to set a pressure during sintering to greater than 50 kgf/cm², preferably greater than 100 kgf/cm². A volume resistivity of the first portion depends on sintering temperature, pressure, and a time maintained at a sintering temperature i.e. a highest temperature during sintering (keep time). In this case, a volume resistivity of the first portion cut out from the sintered body can be controlled in a range of $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$ ~ $1.0 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ by suitably selecting pressure, sintering temperature and keep time within the above mentioned ranges.

In order to produce the metal including member certainly, it is preferred to set a sintering temperature to greater than 1900°C. Moreover, an upper limit of a sin-

tering temperature is 2200°C, since a deterioration of the metal member is liable to be generated if a sintering temperature exceeds 2200°C.

Moreover, as a time for integrally sintering the formed body, it is desirable to perform a sintering at least for 5 hours under a sintering temperature of greater than 1850°C and not greater than 1900°C. Even in a sintering temperature of greater than 1900°C and not greater than 2000°C, it is desirable to keep for 2 hours or more at a highest temperature (sintering temperature). Further, if the keep time is made more than 3 hours, preferably more than 5 hours, a volume resistivity is further decreased. At a sintering temperature of greater than 2000°C, a volume resistivity is decreased by keeping for 1 hour or more at a highest temperature. From the view point of an actual productivity on a sintering furnace, it is preferred to set these keep times to 30 hours or less.

In the case of applying the present invention to the electrostatic chuck, it is possible to use an electrode as an electrode for plasma generation by connecting a high frequency power source to electrodes of the electrostatic chuck, and supplying a high frequency voltage to the electrodes together with a DC voltage. In this case, if the electrodes are for example made of tungsten and a frequency is 13.56 MHz, it is desirable to set a thickness of the electrode to 430 μm or more. However, since it is difficult to form the electrode having such a thickness by the screen printing method, the electrode is formed by the metal bulk member. Moreover, if a thickness of the insulation dielectric layer is within a range of 0.5 mm ~ 5.0 mm, a self-heating due to a dielectric loss is not so large, and thus it is possible to use as the high frequency electrode.

In the present invention, the electrostatic chuck electrode or the high frequency electrode and so on of the electrostatic chuck or the electrode apparatus for generating plasma, which uses the aluminum nitride sintered body in which a total amount of metal elements other than aluminum is under 100 ppm and a volume resistivity is greater than $1.0 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ and smaller $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, as the substrate member, may be formed by the screen printing method.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a cross sectional view showing schematically a part of an electrostatic chuck to which the present invention is applied;

Fig. 2a is a perspective view illustrating a cross section of the electrostatic chuck shown in Fig. 1, and Fig. 2b is a perspective view depicting an electrode made of a metal net;

Fig. 3a is a perspective view showing a punching metal preferably used as the electrode, Fig. 3b is a plan view illustrating a circular thin plate which can be used as the electrode, and Fig. 3c is a plan view depicting a thin plate which can be used as the elec-

trode;

Fig. 4 is a cross sectional view showing schematically a part of the electrostatic chuck with heater to which the present invention is applied;

Figs. 5a and 5b are schematic views illustrating respectively positions of respective sintered bodies in a metal including member according to the invention;

Figs. 6a, 6b and 6c are schematic views depicting respectively positions of respective sintered bodies in the metal including member according to the invention;

Fig. 7 is a schematic view showing positions of respective sintered bodies in the metal including member according to the invention;

Fig. 8 is a schematic view for explaining a relation between a g-value of ESR spectrum and a coupling state of aluminum with the other elements;

Fig. 9 is a schematic view for explaining a theory of a cathode luminescence;

Fig. 10 is a cross sectional view for explaining a hot press method used preferably for producing a metal including member according to the invention;

Fig. 11 is a graph showing a measured cathode luminescence spectrum of an aluminum nitride sintered body according to the invention;

Fig. 12 is an SEM microphotograph illustrating a ceramics structure of the aluminum nitride sintered body according to the invention;

Fig. 13 is a graph depicting a measured cathode luminescence spectrum of an aluminum nitride sintered body, in which 5 wt% of yttria is added, according to a comparative example; and

Fig. 14 is an SEM microphotograph showing a ceramics structure of the aluminum nitride sintered body, in which 5 wt% of yttria is added, according to the comparative example.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

Hereinafter, the present invention will be explained with reference to the drawings.

Fig. 1 is a cross sectional view showing schematically one embodiment of an electrostatic chuck. Fig. 2a is a perspective view illustrating a cut-out portion of the electrostatic chuck shown in Fig. 1, and Fig. 2b is a perspective view depicting an electrode 3 made of a metal net.

In these embodiments, a flange 1c having a ring shape is arranged on a side circumference surface 1d of a substrate member 1 having a substantially disc shape. An electrode 9 made of a metal net 3 is embedded in the substrate member 1. A semiconductor wafer 6 is held on a holding surface 1a. An insulation dielectric layer (first portion) 4 having a predetermined thickness is formed between the holding surface 1a and the electrode 9. A terminal 10 is embedded in a supporting portion 8 of the substrate member 1. One end of the terminal 10

is connected to the electrode 9, and the other end of the terminal 10 is exposed at a rear surface 1b of the substrate member 1. Through holes 2, through which a pin for elevating the semiconductor wafer 6 is arranged, are formed in the substrate member 1 at a predetermined position.

A positive electrode of a DC power source 7 is connected to the terminal 10 via an electric wire 5A, and a negative electrode of the DC power source 7 is connected to the semiconductor wafer 6 via an electric wire 5B. In these embodiments, the electrode 9 is formed by the metal net 3 shown in Figs. 2a and 2b. The metal net 3 comprises a circular wire 3a and a wire 3b arranged crosswise in the circular wire 3a. A mesh 13 is formed by the wire 3b.

Fig. 3a is a perspective view showing a punching metal 14 which can be used for the electrode 9. The punching metal 14 has a circular shape. A plurality of holes 14b are formed in the punching metal 14 like a checkerboard pattern. Fig. 3b is a perspective view illustrating a circular thin plate 15 which can be used for the electrode 9. Fig. 3c is a plan view depicting a thin plate 16 which can be used for the electrode 9. Slit-like cut-out portions 16b and 16c are formed in the thin plate 16. In this embodiment, three slit-like cut-out portions 16b and three slit-like cut-out portions 16c are arranged alternately in a parallel manner. The slit-like cut-out portion 16b is opened downward in Fig. 3c, and the slit-like cut-out portion 16c is opened upward in Fig. 3c. Therefore, a narrow conductive line is formed in the thin plate 16. A terminal is connected to both ends 16a of the conductive line.

Fig. 4 is a cross sectional view showing schematically another embodiment of the electrostatic chuck. In Fig. 4, portions similar to those of Fig. 1 are denoted by the same reference numerals in Fig. 1, and explanations of those portions are omitted here. In this embodiment, a resistance heating member 21 is embedded in the supporting portion 8. A terminal 22 is connected to both ends of the resistance heating member 21. A cable 23 for feeding an electric power is connected to the terminals 22. The cable 23 is connected to a power source not shown.

The inventors further discussed in detail the reason for obtaining a sintered body having an extremely lowered volume resistivity from the insulation dielectric layer (first portion). During this discussion, the inventors found that a portion having an extremely lowered volume resistivity is generated in at least one side of the metal member by embedding a plate-like metal member made of molybdenum in a formed body, applying a predetermined pressure in a vertical direction with respect to a surface of the plate-like metal member, and sintering the formed body integrally under predetermined temperature, pressure, keep time, and so on. This cause is not clear.

The inventors performed an element analysis with respect to the first portion and the second portion of the

aluminum sintered body as the substrate member to which the surfaces of the metal member made of molybdenum are respectively connected. As a results, it is found that molybdenum is a trace both in the first portion and the second portion. That is to say, it is confirmed that a conductivity increase is not performed by an inclusion of molybdenum into aluminum nitride.

However, such a possibility that a very little amount of molybdenum exists in a boundary of an aluminum nitride crystal and this phenomenon varies an energy band is not denied. Moreover, there is a possibility that a little amount of carbon or oxygen included in the metal member made of molybdenum before sintering is diffused toward a surface of the first portion during sintering or diffused toward the metal member made of molybdenum, and this phenomenon provides some influence.

Particularly, there is a case that the aluminum nitride sintered body having an extremely low volume resistivity is generated on both surfaces of the metal member and the metal member is included in the aluminum nitride sintered body having an extremely low volume resistivity. For example, the embodiments shown in Figs. 5a, 6a, 6b, 6c and 7, correspond to this case. In a structure that the metal member is included in the aluminum nitride sintered body as the substrate member, the metal member acts as some defects with respect to aluminum nitride. Therefore, in the case of heating the metal including member rapidly to a high temperature or in the case of subjecting the metal including member to a heat cycle between a low temperature and a high temperature, the substrate member is liable to be fractured at a neighborhood of the metal member. However, in a structure that the metal member is included in the aluminum nitride sintered body according to the invention in which a volume resistivity is low and a structure is densified, the metal member is not fractured due to a thermal shock.

The inventors produced many metal including members under various conditions by using various apparatuses, and discussed in detail about the first portion and the second portion cut out from the aluminum nitride sintered body. The results will be explained with reference to Figs. 5a, 5b, 6a-6c and 7.

In a metal including member 25A shown in Fig. 5a, a metal member 26 is embedded in the substrate member, and an outer circumferential portion 27A thereof is constructed by a lightbrown or white-yellow sintered body, while a black-brown or black sintered body 28A is generated in the lightbrown or white-yellow sintered body. In a metal including member 25B shown in Fig. 5b, the metal member 26 is embedded in the substrate member, and an outer circumferential portion 27B thereof is constructed by a lightbrown or white-yellow sintered body, while a black-brown or black sintered body 28B is generated in the lightbrown or white-yellow sintered body. A surface of the metal member 26 at the insulation dielectric layer side is brought into contact with the light-

brown or white-yellow sintered body 27B, and a surface of the metal member 26 at the supporting portion side is brought into contact with the black-brown or black sintered body 28B.

In the lightbrown or white-yellow sintered body mentioned above, a volume resistivity at room temperature is greater than $1.0 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ and smaller than $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, a g-value of unpaired electrons is smaller than 2.0000 on a spectrum of aluminum nitride measured by an electron spin resonance method, and an amount of spin per unit mg of aluminum obtained from a spectrum on an electron spin resonance method is greater than 5×10^{12} spin. Moreover, it is preferred that a relative density of the aluminum nitride sintered body is greater than 99.5%. By analyzing a crystal structure of the aluminum nitride sintered body, it is found that there is an aluminum nitride main crystal phase and a circular ALON phase, but there is not a so-called 27R phase (Al_2O_3 -7 phase).

It is preferred that an amount of spin of the aluminum nitride is greater than 6.0×10^{12} spin/mg, especially greater than 6.9×10^{12} spin/mg. It is further preferred that a volume resistivity of aluminum nitride at room temperature is greater than $8.0 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$. It is further preferred that a g-value of unpaired electrons of aluminum nitride is smaller than 1.9990.

On the other hand, in the black-brown or black sintered body mentioned above, a volume resistivity at room temperature is greater than $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, a g-value of unpaired electrons is greater than 2.0040 (smaller than 2.0065), and an amount of spin is smaller than 4.5×10^{12} spin/cm (preferably smaller than 4.2×10^{12} spin/cm). Moreover, it is preferred that a relative density is greater than 99.0%, especially greater than 99.5%.

In this case, a main crystal phase is aluminum nitride, but the ALON phase is generated as a sub-crystal phase. Typically, in aluminum nitride mentioned above, ALON grains having a grain size of about $0.1 \mu\text{m}$ are generated in the aluminum nitride grains having a particle size of $3\text{--}3 \mu\text{m}$.

Both in the lightbrown or white-yellow sintered body and in the black-brown or black sintered body, a lattice constant thereof does not differ with each other. That is to say, a specific relation between kinds of crystal phases other than the aluminum nitride crystal phase and a volume resistivity is not detected. Moreover, a mean size of the aluminum nitride grains particles is smaller than $3 \mu\text{m}$ in the black-brown or black sintered body and is $3\text{--}4 \mu\text{m}$ in the lightbrown or white-yellow sintered body, and thus they do not differ with each other substantially.

It is generally understood that an insulation resistance of ceramics is decreased, if the grain size becomes larger. This is because, if the grains become larger in the case that a resistance of the grain boundary is greater than that of the grain, the number of the boundaries is decreased, and a total resistance is decreased corre-

spondingly. However, in highly purified aluminum nitride according to the invention, even if the grain sizes of the first portion and the second portion are substantially same, a volume resistivity is varied therebetween. This is contrary to the general knowledge. Therefore, it is understood that a variation of volume resistivity of aluminum nitride not only depends on kind and grain size of the crystal phase, but also depends on a defect in the aluminum nitride crystal phase and a defect of the boundary.

In a metal including member 25C shown in Fig. 6a, an outer circumferential portion of the substrate member is formed by a lightbrown or white-yellow sintered body 27C, and a white or white-gray sintered body 29A is formed in the lightbrown or white-yellow sintered body 27C. The metal member 26 is included in the sintered body 27C. Also, in metal including member 25D or 25E shown in Fig. 6b or Fig. 6c, an outer circumferential portion of the substrate member is formed by a lightbrown or white-yellow sintered body 27D or 27E, and a white or white-gray sintered body 29B or 29C is formed in the sintered body 27D or 27E. The metal member 26 is included in the sintered body 27D or 27E. A volume of portion occupied by the white or white-gray sintered body (29A, 29B or 29C) is largest in the embodiment shown in Fig. 6b, while second largest is Fig. 6a and third largest is Fig. 6c.

In a metal including member 25F shown in Fig. 7, an outer circumferential portion of the substrate member is formed by a lightbrown or white-yellow sintered body 27F, and a white or white-gray sintered body 29D is formed in the sintered body 27F. A surface of the metal member 26 at the insulation dielectric layer side is brought into contact with the lightbrown or white-yellow sintered body 27F. A surface of the metal member 26 at the supporting portion side is brought into contact with a black-brown or black sintered body 28C which is continued to a white or white-gray sintered body 29D.

The lightbrown or white-yellow sintered body 27F mentioned above has a relative density of greater than 99.5%, a mean grain size of greater than 5 μm , a volume resistivity of $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$, an amount of spin of greater than 5×10^{12} spin/mg and a g-value of smaller than 2.000. Moreover, the crystal phase of the sintered body 27F is 27R phase. The sintered body 27F has characteristics similar to those of the lightbrown or white-yellow aluminum nitride sintered body mentioned above. However, since the crystal phase thereof is 27R phase and a mean grain size is little larger, there is a tendency that a volume resistivity is slightly decreased as compared with the aluminum nitride sintered body mentioned above.

In the aluminum nitride sintered body 27F, a microstructure and an electric characteristics thereof are substantially same as those of the aluminum nitride sintered body mentioned above, but a sintering proceeds slightly and a grain size becomes slightly larger. Therefore, it is assumed that a volume resistivity is decreased corre-

spondingly and a crystal phase is varied.

The white or white-gray sintered body 29D has a volume resistivity at room temperature of greater than $8.6 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, a g-value of unpaired electrons of smaller than 1.9981, and an amount of 9.5×10 spin/mg. Moreover, a relative density of the sintered body is smaller than 99.5% and is normally 97.5%~99.0%.

Therefore, in the white or white-gray sintered body 29D, ESR (Electron Spin Resonance) characteristics are substantially same as those of the lightbrown or white-yellow sintered body in which a volume resistivity is extremely decreased, but it is assumed that a volume resistivity is increased due to a generation of voids. Particularly, in the case of sintering in a high temperature, a vapor of inside CO gas and so on is generated in the second portion (supporting portion) which has a relatively larger volume, and thus voids are generated in the sintered body. Even if a microstructure of the sintered body is same, a color of the sintered body looks like a black or a black-gray in the case of a low porosity and also looks like a white or white-gray in the case of a high porosity. The sintered body mentioned above sometimes includes 27R phase. However, whether 27R phase is included or not depends on a sintering temperature. If a sintering is performed in a high temperature, 27R phase is liable to be generated.

A g-value of upaired electrons and an amount of spin on a spectrum measured by the electron spin resonance method (ESR method) show a structure of defects in a crystal phase or a boundary of aluminum nitride.

This theory will be explained shortly. In the unpaired electrons under a magnetic field, an energy level is split due to Zeeman effect. This energy level reacts sensitively with a reciprocal action of an orbit movement of electrons and a nuclear magnetic efficiency of neighbor electrons. In the ESR method, it is possible to obtain information about an atom neighboring the upaired electrons or a chemical coupling and so on by measuring the split energy level.

In aluminum nitride, a g-value of upaired electrons of aluminum is varied corresponding to a crystal field in which upaired electrons exist. This g-value is 2.0000 theoretically in a free electron, and is 2.002316 after a relativity correction. Al atom and N atom in the aluminum nitride crystal has a wurtzite structure having four coordinations. Therefore, SP3 hybridized orbital is constructed by one aluminum atom and three nitrogen atoms. It is known from an amount of spin of respective samples where unpaired electrons in the lattice defects exists in the crystal coordination or what kind of atoms exists near the unpaired electrons.

If a kind of atoms coupled with Al atom having unpaired electrons is varied, an amount of spin of the unpaired electrons and a g-value are largely varied. A large variation of g-value is due to a variation of a kind of atoms coupled with aluminum. That is to say, if a kind of coupled atom is varied from nitrogen atom to carbon at-

om or aluminum atom, a g-value and an amount of spin is largely varied. In Si atom having four coordinates, it is reported that the same variation of spin amount occurs ("ESR estimation method of materials", IPC Publishing, page 57).

Remarkable variations of a g-value and an amount of spin obtained in this measurement are thought to be originated from a variation of a kind of atoms coupled with aluminum at for coordinations. That is to say, aluminum atom is coupled with aluminum atom.

As shown in Fig. 8, in the case that three nitrogen atoms are coupled with aluminum, if the nitrogen atoms coupled with aluminum are substituted by aluminum a g-value becomes larger and a half-width becomes smaller i.e. a width of peak becomes smaller and the peak becomes sharp.

It is understood that a g-value is varied if the number of nitrogen atoms coupled with aluminum is varied. Here, since carbon atoms and oxygen atoms exist in the aluminum nitride crystal phase, it is assumed that a carbon atom or an oxygen atom is substituted by a nitrogen atom. If a carbon atom or an oxygen atom is substituted by a nitrogen atom, a g-value is decreased and thus a substitution rate of atoms should be extremely low.

In the lightbrown or white-yellow sintered body, a g-value of peak is smaller than 2.0000. In addition, the peak is broad and a half-width is large. In the sintered body mentioned above, it is assumed that an oxygen is solid-soluted in the aluminum nitrogen crystal i.e. O^{2-} is substituted at N^{3-} site and Al^{3+} is removed.

If an absorption peak on ESR spectrum of respective sintered body is compared with each other, the lightbrown and white-yellow sintered body has the largest absorption strength and has a wide half-width. It is assumed that the largest conductive electron are trapped or collected in the lattice defects mentioned above and the thus trapped or collected conductive electrons are contributed to a decrease of electric resistance.

In order to further make clear the reason, the inventors measured a cathode luminescence spectrum with respect to the lightbrown or white-yellow sintered body.

A cathode luminescence is generally one kind of reflection waves from a specimen to which electrons are emitted. As shown in Fig. 9 as a schematic view, an excitation electron is excited from a valence band to a conduction band and a positive hole is generated in the valence band. In this case, an emission luminescence corresponding a band gap between the conduction band and the positive holes in the valence band. In addition, if a local electron level other than the conduction band is generated due to a function of defects or impurities included in the crystal, an emission luminescence due to a re-coupling of excited electrons in the local electron level with the positive holes in the valence band is also generated. Therefore, it is possible to obtain information about a crystal property and the defects and impurities included in the crystal from the cathode luminescence spectrum.

A cathode luminescence spectrum of the lightbrown or white-yellow sintered body was measured. As a result, as shown in Fig. 11, it is understood that a strong peak exists in a wavelength range of 350~370 nm. Moreover, a weak peak, which is assumed as a double multiple wave of the strong peak, is detected in a wavelength range of 650~750 nm.

Further, as a comparative example, a cathode luminescence spectrum was measured with respect to a highly densified sintered body obtained by adding 5 wt% of yttria powders to aluminum nitride powders to obtain a mixture and sintering the thus obtained mixture. As a result, as shown in Fig. 13, weak peaks are detected at wavelengths of about 340 nm, 500 nm and 600 nm.

Such a difference of emission luminescence wavelength shows a difference of a kind of emission luminescence i.e. an electron level in the band gap. Moreover, a difference of emission luminescence intensity shows a difference of electron density due to impurities. Particularly, in the lightbrown or white-yellow sintered body, a strong and sharp peak is observed in a wavelength of 350~370 nm. This shows that an electron density is high with respect to a particular impurity.

Moreover, a mapping of emission luminescence having a wavelength of 360 nm measured by a cathode luminescence was performed with respect to the lightbrown or white-yellow sintered body. As a result, it is understood that the emission luminescence having a wavelength of 360 nm is observed in the aluminum nitride grain. The grain boundary thereof is dark and such emission luminescence is not observed. This shows that a region of high electron density i.e. a region in which a number of local electron levels exist is distributed in the grain but in the grain boundary.

Moreover, a measurement of a distribution of oxygen density was performed by X-ray microanalyzer (EP-MA) with respect to the lightbrown or white-yellow sintered body. As a result, relatively large amount of oxygen atoms exist in the grain. On the other hand, in the sintered body for a comparison in which 5 wt% yttria is added, an oxygen concentration is gradually decreased. In addition, a region of the sintered body for a comparison in which relatively large amount of oxygen atoms exist is substantially equal to a region in which yttria exists. It is known that yttria is not solution-soluted in the aluminum nitride grain and is discharged into the grain boundary. Therefore, almost all the oxygen atoms exist in the grain boundary but in the grain.

As can be understood from the experimental results mentioned above, it is assumed that, in the lightbrown or white-yellow sintered body, a relatively large amount of oxygen atoms are solid-soluted in the aluminum nitride grain, and this provide a local electron level, thereby contributing to a decrease of resistance in the grain. This result corresponds to the result in which a strong absorbing peak is detected in ESR spectrum.

On the other and, in the sintered body for a comparison in which 5 wt% of yttria is added, yttrium is dis-

charged from the grain during a proceeding of sintering step, and the discharged yttria functions to carry oxygen atoms away into the grain boundary. Therefore, it is assumed that an amount of oxygen atoms in the grain is decreased.

The sintered body according to the invention is preferably produced by preparing a formed body made of aluminum nitride powders, including the formed body in a carbon film, and sintering it. The sintering can be performed by a hot press method or a hot isostatic press method.

In order to include the formed body in the carbon film, it is possible to perform the following method. As shown in Fig. 10, the plate-like metal bulk member 9 is embedded in a formed body 20, and the formed body 20 is divided into a first portion 20a and a second portion 20b by the metal bulk member 9. As mentioned above, a thickness of the first portion 20a is smaller than that of the second portion 20b.

When the formed body 20 is set between an upper punch 15A and a lower punch 15B, foils 19A and 19B made of graphite are set on an upper surface and a lower surface of the formed body 20 respectively. The formed body 20 and the foils 19A and 19B are arranged between spacers 18A and 18B. Moreover, a foil 17 made of graphite is arranged so as to cover a side surface of the formed body 20. In this manner, the formed body 20 is sealed up by the foils 19A, 19B and 17 made of graphite. Then, the foil 17 and the formed body 20 are set in a die 14 made of carbon via a sleeve 16 made of carbon. Pressures are applied to the formed body 20 in the die 14 upwardly and downwardly in Fig. 10 by using the lower punch 15B and the upper punch 15A, and the die 14 is heated for sintering.

In this case, a pressure during the sintering step is set to greater than 50 kg/cm². Moreover, from the view point of the apparatus ability, it is preferred to set this pressure smaller than 0.5 ton/cm².

In the embodiments mentioned above, it is understood that, when the highly purified aluminum nitride formed body in which the metal member is embedded is sintered integrally, it is possible to obtain the aluminum nitride sintered body in which a volume resistivity is extremely decreased at the first portion in which a length between the metal member and a surface of the sintered body is relatively short. Further, the inventors tried to produce an aluminum nitride sintered body by preparing a formed body made of aluminum nitride sintered body without embedding the metal member therein, and sintering the thus prepared formed body. In this case, the sintering step is performed under a condition such that a sintering temperature is 1850°C ~ 2000°C, a pressure is 100~300 kg/cm² and a keep time at a sintering temperature is 2 ~ 5 hours.

As a result, a volume resistivity of this aluminum nitride sintered body is 2×10^{13} Ω·cm at a lowest one, and an extreme decrease of volume resistivity can not be observed.

Moreover, the inventors tried to produce an aluminum nitride sintered body having a relative density of greater than 95.0% by forming aluminum nitride raw materials having an amount of metal elements other than aluminum of smaller than 100 ppm to obtain a formed body, and sintering the thus obtained formed body under a condition that a sintering temperature is 1700°C ~ 2000°C and a pressure is greater than 100 kg/cm². The sintered body thus produced has a black-brown color, and a volume resistivity thereof is in a range of 2×10^{13} ~ 1×10^{15} Ω·cm. Then, the sintered body was subjected to a heat treatment with no pressure under a non-active atmosphere and a temperature of more than 1850°C. As a result, it is found that a color of the aluminum nitride sintered body is changed into a lightbrown and a volume resistivity is extremely decreased to a level smaller than 1.0×10^{13} Ω·cm. According to the producing method mentioned above, it is possible to obtain the aluminum nitride sintered body, in which a volume resistivity is remarkably decreased, from a single body without using a sandwiched metal member.

In this case, it is preferred to perform the heat treatment under an inert atmosphere or a reduction atmosphere. As such an atmosphere, it is further preferred to use a nitrogen atmosphere or an argon atmosphere.

Therefore, the aluminum nitride sintered body according to the invention can be applied to susceptor for holding a semiconductor wafer, dummy wafer, shadow ring, tube for generating a high frequency plasma, dome for generating a high frequency plasma, high frequency transmitting window, lift pin for supporting the semiconductor wafer, substrate of semiconductor manufacturing apparatuses such as a shower plate and so on.

Embodiment 1

The electrostatic chuck having the constructions shown in Fig. 1 and Fig. 2 was manufactured. In this case, use was made of aluminum nitride powders obtained by a reduction nitridized method. In the aluminum nitride powders mentioned above, an amount of Si, Fe, Ca, Mg, K, Na, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, W, B or Y was smaller than 100 ppm respectively, and no other metal component other than aluminum was detected.

The preliminary formed body having a disc shape was manufactured by forming the raw materials one-axially under pressure. As the electrode, use was made of the metal net made of molybdenum. As the metal net, use was made of a molybdenum wire having a diameter of 0.12 mm and a density of the metal net was 50 per 1 inch. The metal net mentioned above was embedded in the preliminary formed body to manufacture the formed body 20 shown in Fig. 10. As shown in Fig. 10, the formed body 20 was set in the die, and the formed body 20 was sealed by the carbon foil as mentioned above. The formed body 20 was sintered by the hot press method under the condition of sintering temperature of 1950°C, pressure of 200 kg/cm² and keep time of 2

hours to obtain the sintered body.

A surface of the thus obtained sintered body which faces to the insulation dielectric layer was machined so as to make a thickness of the insulation dielectric layer 1 mm. The hole 2 was formed in the sintered body from a rear side by a machining center. The terminal 10 was connected to the electrode 9. Relative densities of the supporting portion 8 and the aluminum nitride sintered body, which constructs the insulation dielectric layer 4, were larger than 98.0%. The electrostatic chuck thus obtained had a diameter of 200 mm and a thickness of 8 mm.

Specimens were cut out from various portions of the electrostatic chuck thus obtained so as to perform the analysis. At first, a color of the insulation dielectric layer 4 was a white-yellow. On the other hand, a color of the supporting portion 8 was a black or black-brown. The analysis results about a crystal structure and a crystal phase of respective portions were the same as those mentioned above.

Moreover, a volume resistivity of the sintered body, which constructs the insulation dielectric layer 4, was $8.9 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$, and it was confirmed that a volume resistivity is extremely decreased. On the other hand, a volume resistivity of the black or black-brown sintered body, which constructs the supporting portion 8, was $2.6 \times 10^{13} - 2.8 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, and it was confirmed that a volume resistivity thereof is remarkably greater than that of the insulation dielectric layer 4.

Further, ESR spectrum was measured with respect to the specimens cut out from the insulation dielectric layer 4 and the supporting portion 8. As a result, a g-value of the supporting portion 8 on ESR spectrum was 2.0053 ± 0.0001 , and the peak thereof was strong and sharp. On the other hand, a g-value of the insulation dielectric layer 4 was 1.9980 ± 0.0001 , and the peak thereof was strong and broad.

Moreover, a chucking property of the electrostatic chuck was measured prior to the specimen cut out. A metal disc having an area of 1 cm² of the semiconductor wafer 6 shown in Fig. 1, and it was pulled up perpendicularly with respect to a chucking surface by a wire. Then, a load necessary for detaching the metal disc from the electrostatic chuck was measured by a load cell. As a result, a high chucking property of greater than 100 g/cm² could be obtained when a voltage of 500 V was applied.

Further, a volume resistivity at 300°C of the aluminum sintered body, which constructs the insulation dielectric layer 4, was measured. As a result, a volume resistivity at 300°C was $5.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$.

Embodiment 1A

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. However, a pressure applied to the formed body was set to 100 kg/cm² and the other conditions were same as those of the embodi-

ment 1.

Also in this embodiment, the sintered bodies were cut out from various portions of the substrate member which constructs the electrostatic chuck, and the analysis for respective sintered bodies was performed. In this case, colors of the cut out sintered bodies were different as shown in Fig. 7. A relative density of the white-yellow sintered body 27F was 99.8%, and a volume resistivity thereof at room temperature was $8.9 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof on ESR spectrum was 1.1×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof on ESR spectrum was 1.9980.

On the other hand, a relative density of the white sintered body 29D was 97.8%, and a volume resistivity thereof at room temperature was $2.3 \times 10^{14} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof on ESR spectrum was 1.3×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof on ESR spectrum was 1.9978. Further, it was confirmed that the black sintered body 28C was connected to the electrode 26.

Comparative example 1

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 1800°C, a pressure was set to 150 kg/cm², and a keep time at 1800°C was set to 3 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, it was confirmed that overall substrate member was constructed by the black sintered body. Then, the sintered bodies were cut out from various portions of the substrate member, and properties thereof were measured.

A relative density of the sintered body cut out from the insulation dielectric layer 4 was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $6.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 1.2×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0049. A relative density of the sintered body cut out from the supporting portion 8 was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $3.0 \times 10^{14} \Omega\text{-cm}$. Further, an amount of spin thereof was 2.5×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0062. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 3 g/cm².

Comparative example 2

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 1800°C, a pressure was set to 200 kg/cm², and a keep time at 1800°C was set to 3 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, it was confirmed that overall substrate member was constructed by the black sintered body.

A relative density of the sintered body cut out from the insulation dielectric layer 4 was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $4.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 2.1×10^{12} spin/

mg, and a g-value thereof was 2.0047. A relative density of the sintered body cut out from the supporting portion 8 was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $4.2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Further, an amount of spin thereof was 1.2×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0061. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 2 g/cm².

Embodiment 2

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 1850°C, a pressure was set to 200 kg/cm², and a keep time at 1850°C was set to 5 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 5a could be obtained.

A color of the sintered body 27A cut out from the insulation dielectric layer 4 was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27A was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $8.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 6.9×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9990. A color of the sintered body 28A cut out from the supporting portion 8 was a black-brown. A relative density of the sintered body 28A was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $2.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 4.2×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0051. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 90 g/cm².

Embodiment 3

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 1900°C, a pressure was set to 200 kg/cm², and a keep time at 1900°C was set to 3 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 5a could be obtained.

A color of the sintered body 27A cut out from the insulation dielectric layer 4 was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27A was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $2.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 7.5×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9985. A color of the sintered body 28A cut out from the supporting portion 8 was a black-brown. A relative density of the sintered body 28A was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $8.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 3.3×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0042. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 120 g/cm².

Embodiment 4

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 1900°C, a pressure was set to 100 kg/cm², and a keep time at 1900°C was set to 5 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 5b could be obtained.

A color of the sintered body 27B cut out from the insulation dielectric layer 4 was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27B was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 1.1×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9979. A color of the sintered body 28B cut out from the supporting portion 8 was a black-brown. A relative density of the sintered body 28B was greater than 99.0%, and a volume resistivity thereof was $9.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 3.5×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0051. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 200 g/cm².

Embodiment 5

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 2000°C, a pressure was set to 200 kg/cm², and a keep time at 2000°C was set to 1 hour. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 6a could be obtained.

A color of the sintered body 27C cut out from the insulation dielectric layer 4 was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27C was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 8.2×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9979. A color of the sintered body 29A cut out from the supporting portion 8 was a white. A relative density of the sintered body 29A was greater than 98.3%, and a volume resistivity thereof was $1.9 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 9.5×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9980. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 200 g/cm². Such a generation of the white sintered body is thought to be due to voids generated due to a high sintering temperature of 2000°C.

Embodiment 6

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 2000°C, a pressure was set to 100 kg/cm², and a keep time at 2000°C was

set to 3 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 6b could be obtained.

A color of the sintered body 27D cut out from the insulation dielectric layer 4 was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27D was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $1.1 \times 10^{11} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 1.1×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9961. A color of the sintered body 29B cut out from the supporting portion 8 was a white. A relative density of the sintered body 29B was greater than 97.9%, and a volume resistivity thereof was $8.6 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 1.1×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9975. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 190 g/cm². Since a pressure during hot press was small as compared with the embodiment 5, it is thought that a region of the white sintered body is increased.

Embodiment 7

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 2000°C, a pressure was set to 150 kg/cm², and a keep time at 2000°C was set to 5 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 6c could be obtained.

A color of the sintered body 27E cut out from the insulation dielectric layer 4 was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27E was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $9.0 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 2.1×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9961. A color of the sintered body 29C cut out from the supporting portion 8 was a white. A relative density of the sintered body 29C was greater than 97.8%, and a volume resistivity thereof was $2.0 \times 10^{14} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin thereof was 1.2×10^{13} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9972. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 250 g/cm².

Embodiment 8

The aluminum nitride sintered body was manufactured in the manner mentioned below. As a raw material, use was made of highly purified aluminum nitride powders obtained by a reduction nitriding method or a direct nitriding method. In the aluminum nitride powders, an amount of Si, Fe, Ca, Mg, K, Na, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, W, B or Y was smaller than 100 ppm respectively, and no other metal component other than aluminum was detected.

The formed body having a disc shape was manu-

factured by forming the aluminum nitride powders one-axially under pressure. Then, the thus obtained formed body was set in the die as shown in Fig. 10. In this case, no metal member was arranged in the formed body. As is the same as the embodiment 1, the formed body was sealed by the carbon foil. Then, the formed body was sintered by the hot press method under the condition of sintering temperature of 1800°C, pressure of 200 kg/cm² and keep time of 2 hours to obtain an aluminum nitride specimen.

Then, the aluminum nitride specimen was subjected to a heat treatment. The heat treatment was performed in a nitrogen atmosphere under the condition of heat treatment temperature of 1900°C, and keep time at 1900°C of 2 hours. As a result, the white-yellow aluminum nitride sintered body was obtained. A volume resistivity of this sintered body was $5 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$ and a g-value thereof on ESR spectrum was 1.9990.

Embodiment 9

The electrostatic chuck having the constructions shown in Fig. 4 was manufactured. In this case, use was made of aluminum nitride powders obtained by a reduction nitriding method. In the aluminum nitride powders mentioned above, an amount of Si, Fe, Ca, Mg, K, Na, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, W, B or Y was smaller than 100 ppm respectively, and no other metal component other than aluminum was detected. As the metal net, use was made of a molybdenum wire having a diameter of 0.15 mm and a density of the metal net was 15 per 1 inch. The metal net mentioned above and the resistance heating member 21 made of molybdenum wire were embedded in the formed body. As shown in Fig. 10, the formed body was sintered by the hot press method under the condition of sintering temperature of 1900°C, pressure of 200 kg/cm² and keep time of 4 hours to obtain the sintered body.

A surface of the thus obtained sintered body which faces to the insulation dielectric layer was machined so as to make a thickness of the insulation dielectric layer 1 mm. The hole 2 was formed in the sintered body from a rear side by a machining center. The terminal 10 was connected to the electrode 9. Relative densities of the supporting portion 8 and the aluminum nitride sintered body, which constructs the insulation dielectric layer 4, were greater than 99.0%. The electrostatic chuck thus obtained had a diameter of 200 mm and a thickness of 12 mm. Moreover, the chucking property of the electrostatic chuck was measured as is the same as the embodiment 1. A power was supplied to the resistance heating member, and the chucking properties were measured from room Temperature to 300°C by 100°C intervals. As a result, the chucking property was in a range of 60~100 g/cm² at all the temperatures.

In the substrate member, a distribution of the sintered bodies was as shown in Fig. 5b. A color of the sintered body 27B cut out from the insulation dielectric lay-

er was a lightbrown, and a relative density was greater than 99.5%. Moreover, a volume resistivity thereof was $5.0 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$ at room temperature and $2.0 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ at 300°C . Further, an amount of spin thereof was 7.5×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9965. A color of the sintered body 28B cut out from the supporting portion 8 was a black-brown. Moreover, a relative density thereof was greater than 99.0%, and a volume resistivity at room temperature was $1.1 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$. Further, an amount of spin thereof was 2.1×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 2.0044.

Embodiment 10

A volume resistivity at 300°C was measured with respect to the aluminum nitride sintered bodies which construct respectively the insulation dielectric layers obtained in the embodiments 2~8 mentioned above. As a result, it was confirmed that a volume resistivity is decreased to $1 \times 10^8 - 1 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$.

Embodiment 11

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a sintering temperature during hot press was set to $1,800^\circ\text{C}$, a pressure was set to 200 kg/cm^2 , and a keep time at 1800°C was set to 2 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. Further, the thus obtained electrostatic chuck was subjected to a heat treatment. The heat treatment was performed in a nitrogen atmosphere under the condition of heat treatment temperature of 1900°C and keep time at 1900°C for 2 hours.

As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 6c can be obtained. A color of the sintered body 27E cut out from the insulation dielectric layer 4 was a white-yellow. Moreover, a relative density thereof was greater than 99.5%, and a volume resistivity thereof was $5.0 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$. Further, an amount of spin thereof was 9.5×10^{12} spin/mg, and a g-value thereof was 1.9981. When a voltage of 500 V was applied to the electrostatic chuck, a chucking property was 130 g/cm^2 .

In the present invention, as shown in Figs. 5~7, it is possible to improve a durability to a heat cycle by including the metal member (particularly electrode) in the aluminum nitride sintered body having a relative density of greater than 99.5%.

Moreover, in the metal including member, at least one part of the second portion can be constructed by the sintered body having a lower relative density than that of the first portion, preferably by the sintered body having a relative density of 97.5~99.5%. In this case, it is very easy to machine the second portion, and thus a manufacturing cost can be reduced. Particularly, as shown in Figs. 6a, 6b, 6c, in the case that at least one part of the supporting portion in the substrate member

was constructed by the white or white-gray sintered body having a relative density of 97.5~99.5%, it is easy to machine, in the supporting portion, a hole through which a terminal is arranged.

Embodiment 12

As is the same as the embodiment 1, the electrostatic chuck was manufactured. In this case, a temperature during hot press was set to 2000°C , a pressure was set to 200 kg/cm^2 , and a keep time at 2000°C was set to 4 hours. The other conditions were same as those of the embodiment 1. As a result, the substrate member having a distribution of the sintered bodies shown in Fig. 6a could be obtained.

A color of the sintered body 27c was a lightbrown. A relative density of the sintered body 27c was greater than 99.5%; and a volume resistivity thereof was $5.0 \times 10^{11} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin was 9.0×10^{12} spin/mg and a g-value thereof was 1.9970.

Then, a surface of the sintered body was ground like a mirror by using a diamond paste, and a spectrum was measured by a cathode luminescence method. The result is shown in Fig. 11. In Fig. 11, a vertical axis shows an emission luminescence intensity, and a horizontal axis shows a wavelength of luminescence. It is understood that a strong peak exists in a wavelength range of 350~370 nm and a weak peak exists in a wavelength range of 650~750 nm.

Fig. 12 is an SEM microphotograph showing a ceramic structure of the sintered body mentioned above.

Comparative example 3

In this case, use was made of aluminum nitride powders obtained by a reduction nitriding method. In the aluminum nitride powders mentioned above, an amount of Si, Fe, Ca, Mg, K, Na, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, W, B or Y was smaller than 100 ppm respectively, and no other metal component other than aluminum was detected. Then, 95 wt% of aluminum nitride powders was mixed with 5 wt% of yttria to obtain mixed powders. The preliminary formed body having a disc shape was manufactured by forming the mixed powders one-axially under pressure. The thus obtained preliminary formed body was set in the die and was sintered at 1950°C for 4 hours to obtain the sintered body.

A color of the sintered body was a lightbrown. A relative density thereof was greater than 99.5%, and a volume resistivity was $8.7 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$. Moreover, an amount of spin was 3.8×10^{11} spin/mg, and a g-value thereof was 2.007.

Then, a surface of the sintered body was ground like a mirror by using a diamond paste, and a spectrum was measured by a cathode luminescence method. The result is shown in Fig. 13. In Fig. 13, a weak peak exists at a wavelength of about 340 nm, 500 nm or 600 nm.

Fig. 14 is an SEM microphotograph showing a ce-

ramic structure of the sintered body mentioned above.

Moreover, a distribution of oxygen concentration and a distribution of yttrium atom were measured by an X-ray microanalyzer (EPMA) with respect to the sintered bodies obtained in the embodiment 12 and the comparative example 3. As a result, in the sintered body of the comparative example 3 to which 5 wt% of yttria is added, an oxygen concentration was decreased relatively. Moreover, a portion of the sintered body, at which a large number of oxygen atoms exist, was substantially equal to a portion at which yttria exists. This portion was substantially identical with the grain boundary shown in a microphotograph in Fig. 14.

As mentioned above, according to the invention, in the metal including member in which the metal member is embedded in the substrate member made of aluminum nitride, it is possible to obtain the aluminum nitride sintered body and the electrostatic chuck which can control a volume resistivity of the metal including member without adding a low resistance material in aluminum nitride.

Claims

1. An aluminum nitride sintered body comprising characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a volume resistivity at room temperature is greater than $1.0 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ and is smaller than $1.0 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$.
2. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein a g-value of unpaired electrons is smaller than 2.0000 on a spectrum of aluminum nitride measured by an electron spin resonance method.
3. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein an amount of spin per unit mg of aluminum obtained from a spectrum on an electron spin resonance method is greater than 5×10^{12} spin.
4. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein a main peak of a spectrum measured by a cathode luminescence method exists in a wavelength region from 350 nm to 370 nm.
5. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein a relative density is greater than 99.5%.
6. A metal including member comprising a construction such that a metal member is embedded in a substrate member made of an aluminum nitride sintered body, said metal member and said substrate member are integrally sintered, and a part of said substrate member is made of the aluminum sintered body set forth in one of claims 1-5.
7. The metal including member according to claim 6, wherein a part of said substrate member which includes said metal member has a relative density of greater than 99.5 %.
8. The metal including member according to claim 7, wherein said metal member is included in said aluminum nitride sintered body set forth in one of claims 1-5.
9. The metal including member according to claim 6, wherein a first portion of said substrate member which exists at one side of said metal member is formed by said aluminum nitride sintered body set forth in one of claims 1-5.
10. The metal including member according to claim 9, wherein an aluminum nitride sintered body having a relative density of greater than 97.5% and smaller than 99.5% exists in a second portion of said substrate member which exists at the other side of said metal member.
11. An electrostatic chuck comprising the metal including member set forth in one of claims 6-10 wherein a portion of said substrate member which exists at a dielectric layer side thereof is made of said aluminum nitride sintered body set forth in one of claims 1-5, said metal member is an electrode, and a work is chucked on said electrode through said dielectric layer.
12. An aluminum nitride sintered body comprising characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a g-value of unpaired electrons is smaller than 2.0000 on a spectrum of aluminum nitride measured by an electron spin resonance method.
13. An aluminum nitride sintered body comprising characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and an amount of spin per unit mg of aluminum obtained from a spectrum on an electron spin resonance method is greater than 5×10^{12} spin.
14. An aluminum nitride sintered body comprising characteristics such that an amount of total metal elements other than aluminum is smaller than 100 ppm, and a main peak of a spectrum measured by a cathode luminescence method exists in a wavelength region from 350 nm to 370 nm.
15. A method of producing an aluminum nitride sintered body comprising the steps of, preparing an aluminum nitride raw material having an amount of total

metal elements other than aluminum of smaller than 100 ppm, sintering the thus prepared aluminum nitride raw material under a temperature of 1700°C-2000°C and a pressure greater than 100 kg/cm² to obtain an aluminum nitride sintered body, and subjecting the thus obtained aluminum nitride sintered body to a heat treatment under a temperature of greater than 1850°C.

16. A method of producing the aluminum nitride sintered body set forth in claim 1 comprising the steps of, preparing an aluminum nitride raw material having an amount of total metal elements other than aluminum of smaller than 100 ppm, forming the thus prepared aluminum nitride raw material to obtain a formed body, embedding a metal member in the thus obtained formed body to obtain a metal including formed body, sintering the thus obtained metal including formed body under a temperature of 1850°C-2200°C and a pressure of 50 kg/cm² to obtain a metal including member, in which said metal member is embedded in a substrate member made of said aluminum nitride sintered body, said substrate member is substantially divided into a first portion and a second portion by said metal member, and said first portion has a thickness of smaller than 10 mm, thereby obtaining said aluminum nitride sintered body as first portion of said substrate member.
17. A method of producing a metal including member in which a metal member is embedded in a substrate member made of aluminum nitride, said substrate member is substantially divided into a first portion and a second portion by said metal member, and a ratio of thickness between said first portion and a second portion is 1:2 or more, comprising the steps of preparing an aluminum nitride raw material having an amount of total metal elements other than aluminum of smaller than 100 ppm, forming the thus prepared aluminum nitride raw material to obtain a formed body, embedding a metal member in the thus obtained formed body to obtain a metal including formed body, sintering the thus obtained metal including formed body under a temperature of 1850°C-2200°C and a pressure of 50 kg/cm².

50

55

FIG. 1

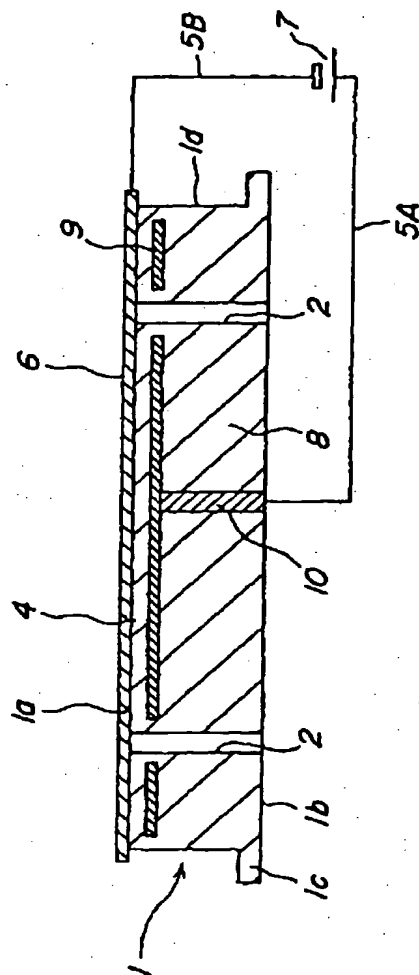


FIG. 2a

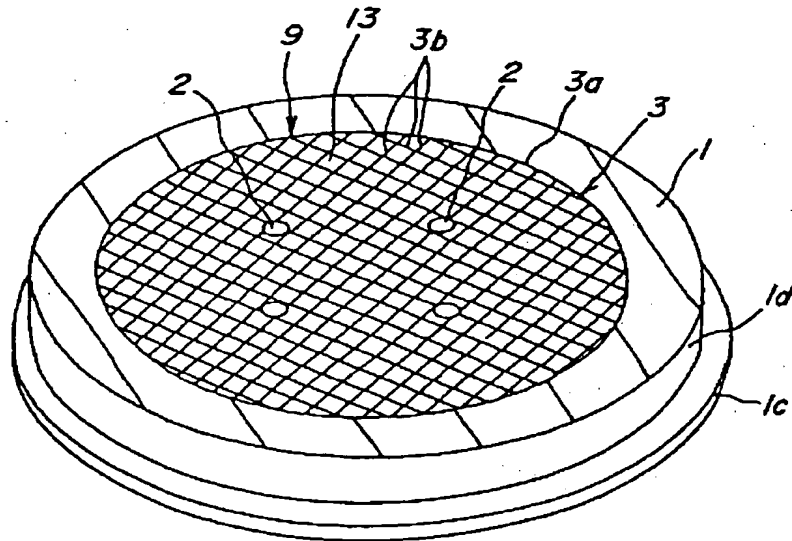
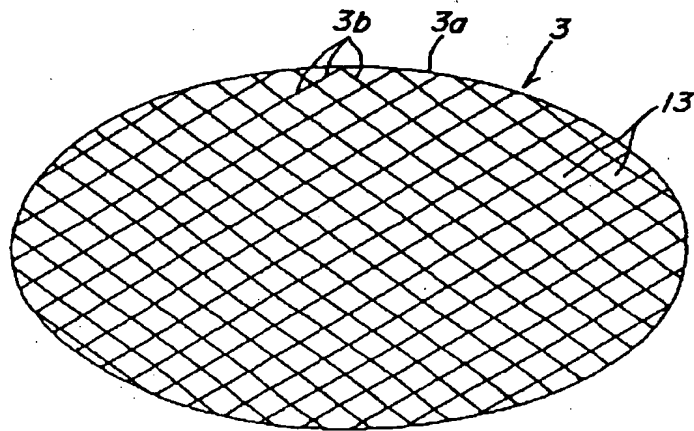


FIG. 2b



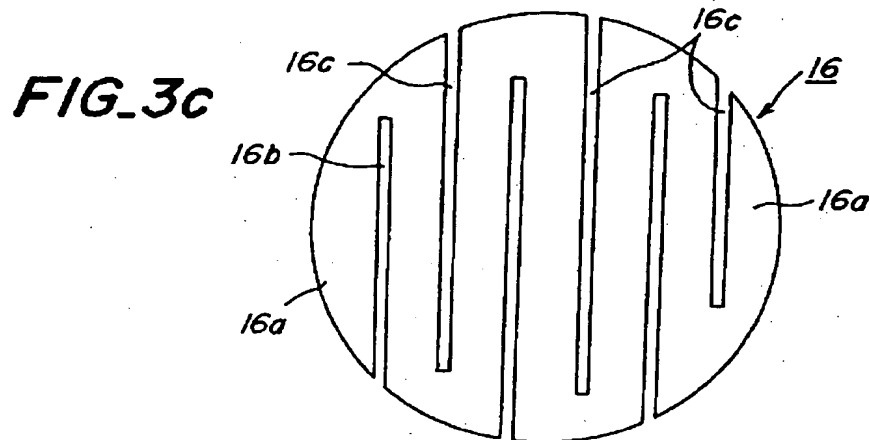
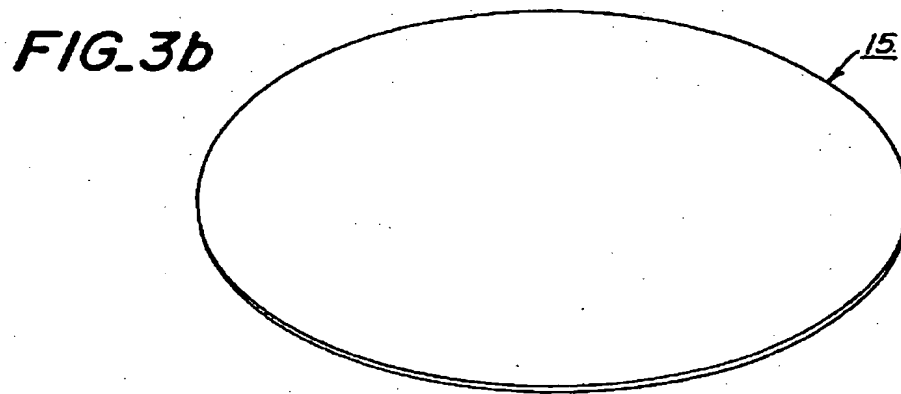
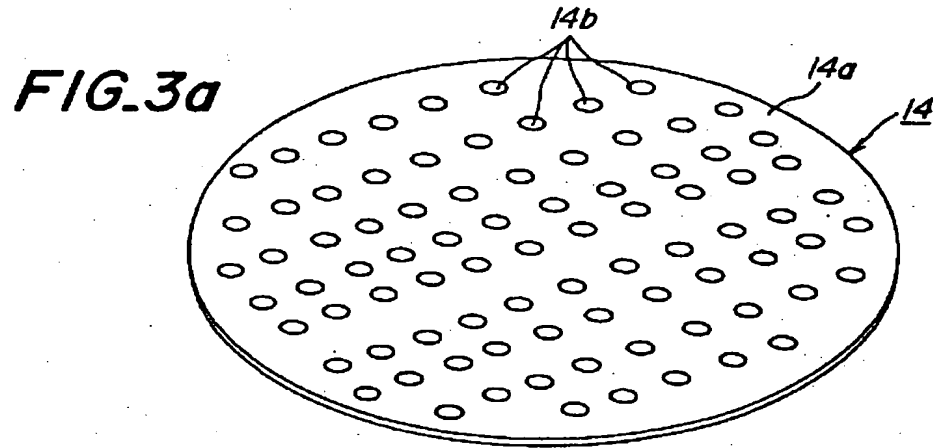


FIG. 4

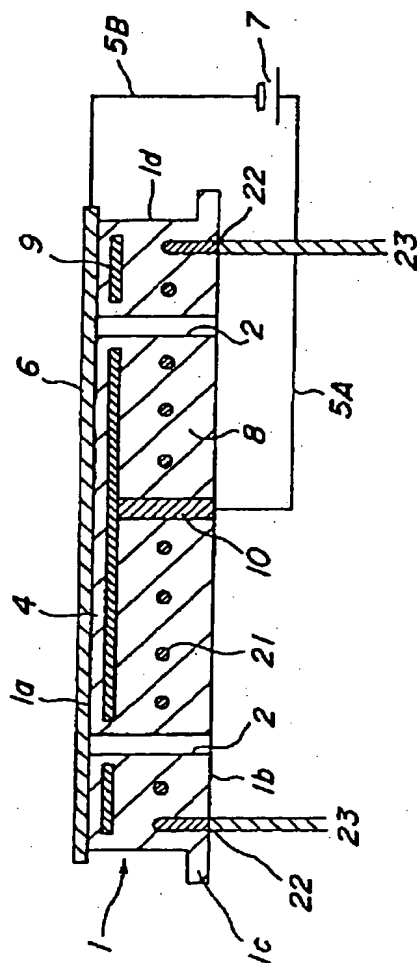


FIG. 5a

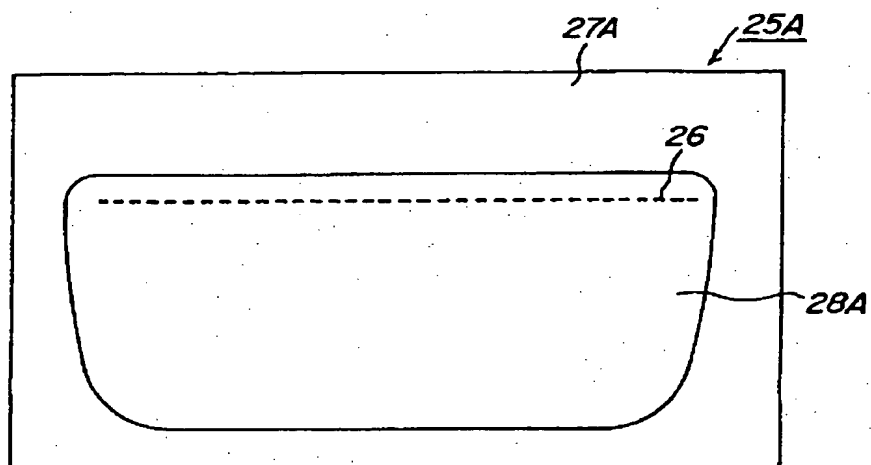


FIG. 5b

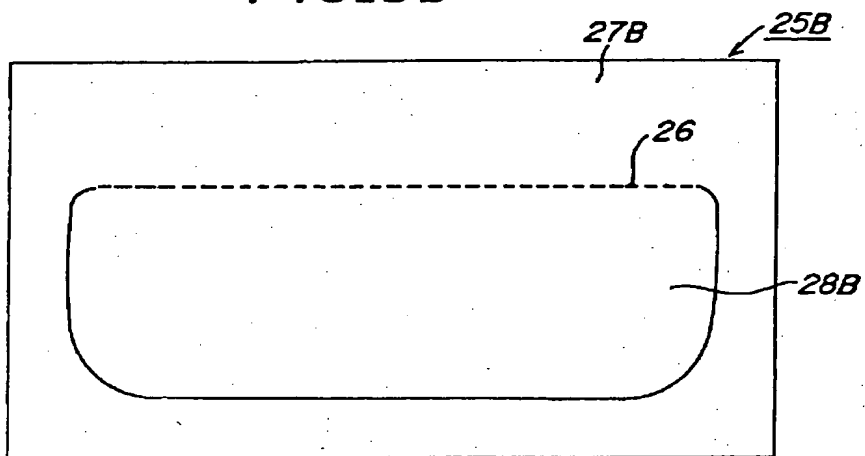


FIG. 6a

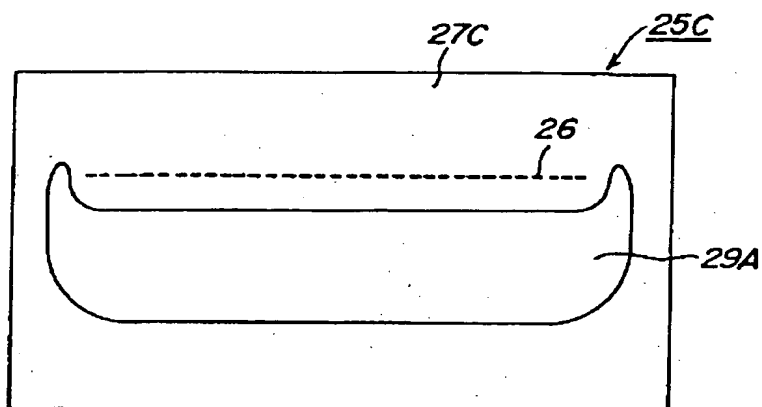


FIG. 6b

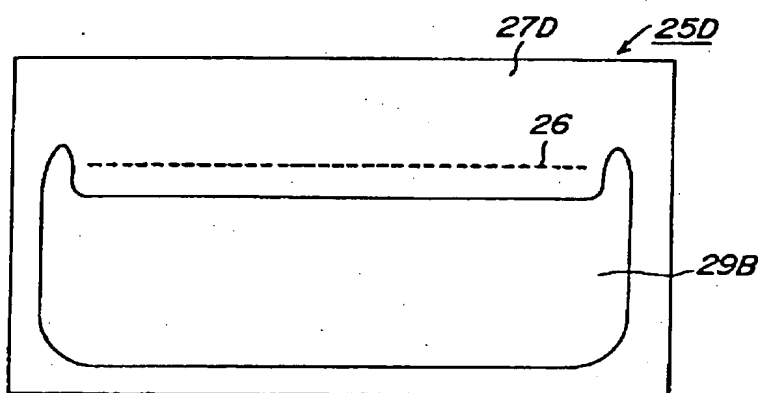


FIG. 6c

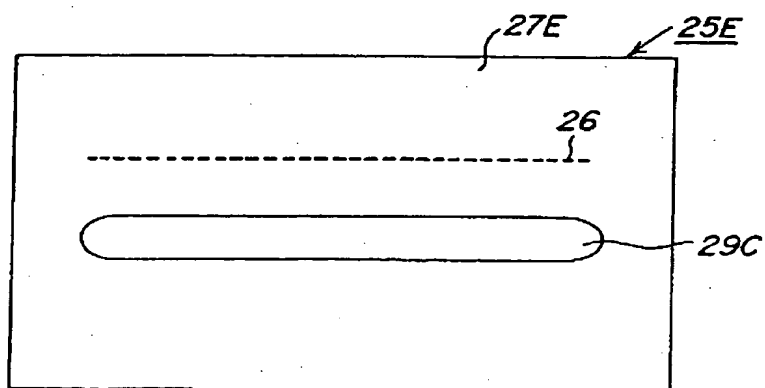


FIG. 7

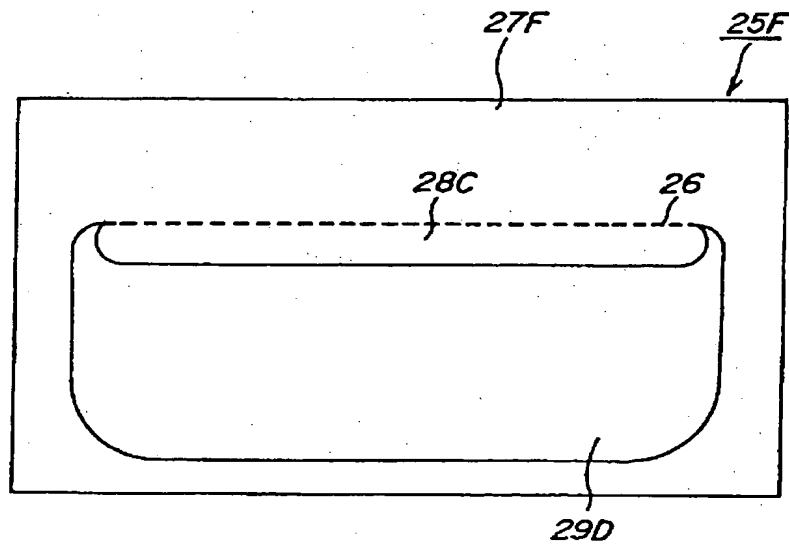


FIG. 8

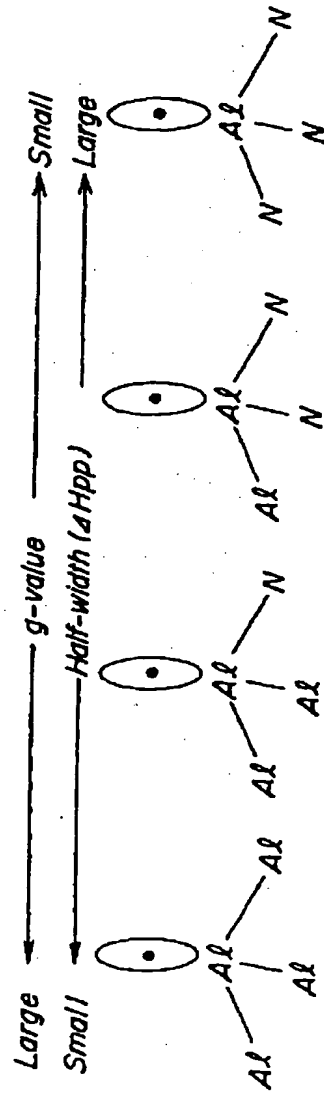


FIG. 9

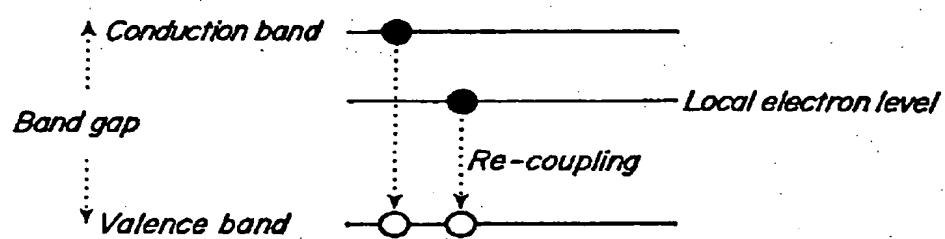


FIG. 10

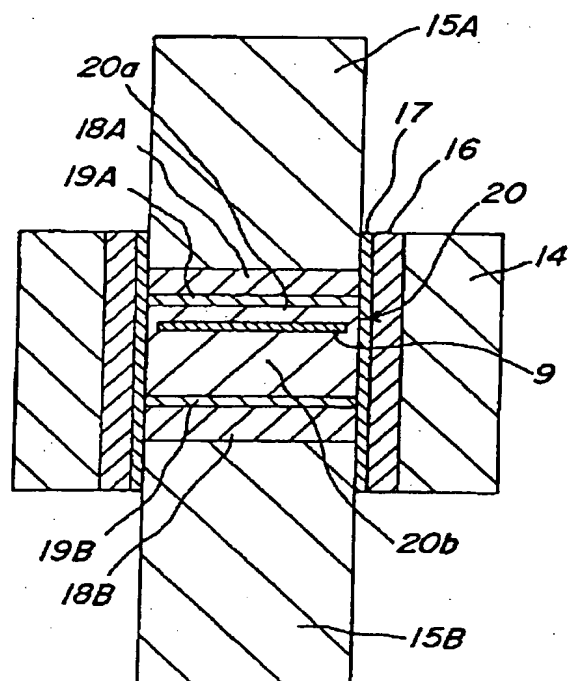


FIG. 11

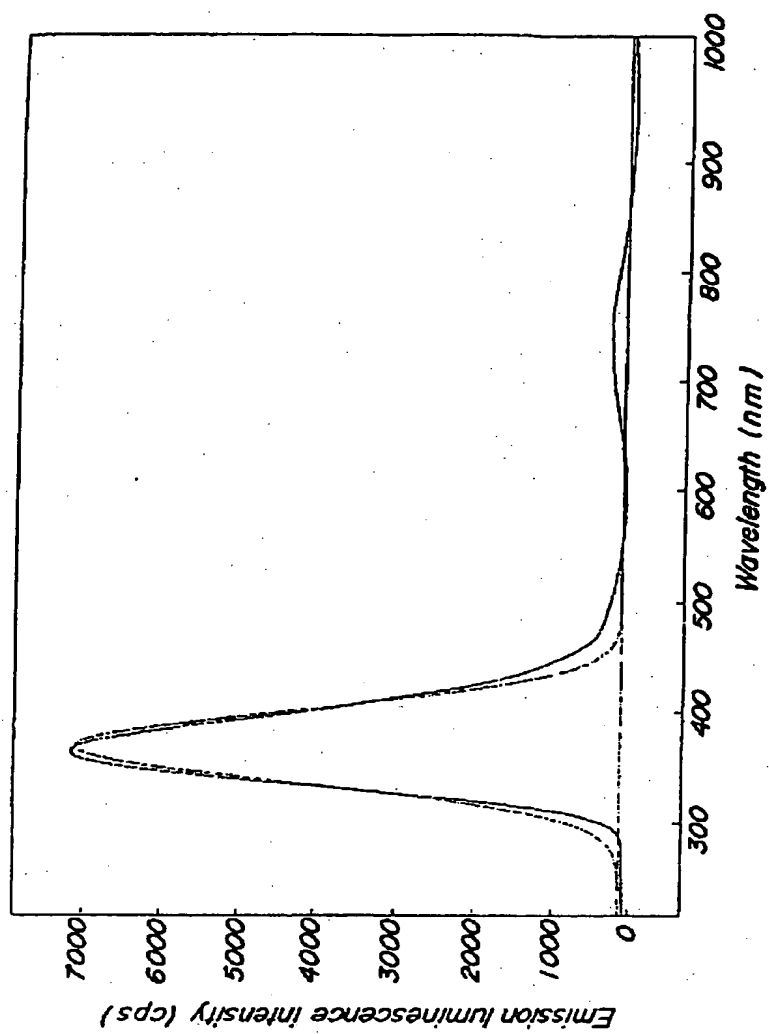


FIG. 12

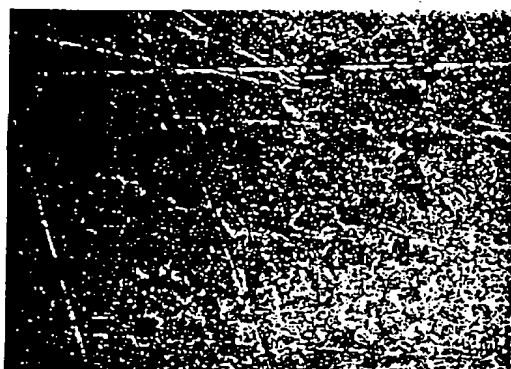


FIG. 13

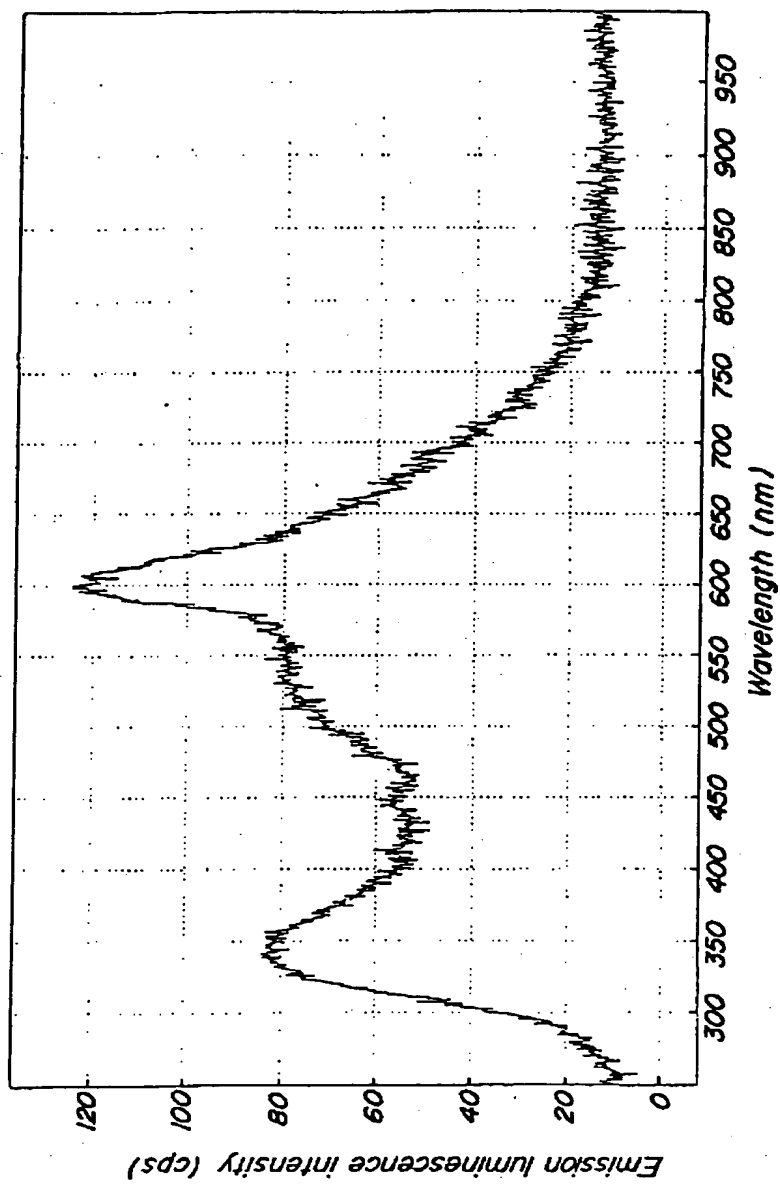
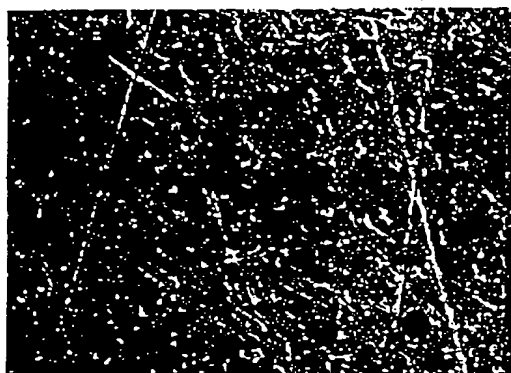


FIG. 14



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72260

(43) 公開日 平成10年(1998)3月17日

(51) Int. Cl.

識別記号

FI

C04B 35/626

C04B 35/58

104

R

B23Q 3/15

B23Q 3/15

D

C04B 35/74

C04B 35/74

H01L 21/68

H01L 21/68

R

審査請求 未請求 請求項の数17 FD (全19頁)

(21) 出願番号

特願平8-293129

(22) 出願日

平成8年(1996)10月16日

(31) 優先権主張番号

特願平8-176263

(32) 優先日

平8(1996)7月5日

(33) 優先権主張国

日本(JP)

(31) 優先権主張番号

特願平7-285011

(32) 優先日

平7(1995)11月1日

(33) 優先権主張国

日本(JP)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 山田 直仁

愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 森 行正

愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 別所 裕樹

愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外9名)

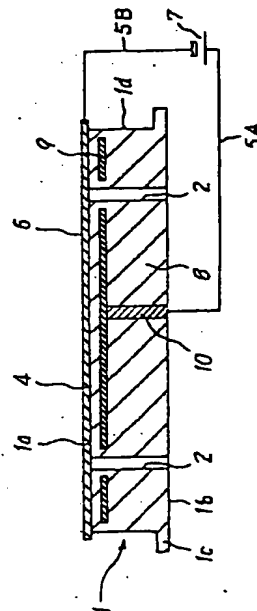
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体、金属包含材、静電チャック、窒化アルミニウム焼結体の製造方法および金属包含材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 窒化アルミニウムからなる基材の中に金属部材を埋設した金属包含材において、窒化アルミニウム中に低抵抗材料を添加することなく、金属包含材の体積抵抗率を制御すること。この金属包含材を利用して、静電チャックを広い温度範囲で使えるようにし、かつ腐食性物質の作用に対しても安定にする。

【解決手段】 アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、室温における体積抵抗率が $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、窒化アルミニウム焼結体を提供する。窒化アルミニウムからなる基材1内に金属部材9が埋設されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、室温における体積抵抗率が $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、不対電子のg値が2.0000以下であることを特徴とする、請求項1記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項3】電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が $5 \times 10^{11} \text{ spin}$ 以上であることを特徴とする、請求項1または2記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項4】カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、350nm～370nmの波長領域に主要ピークを有していることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項5】相対密度が99.5%以上であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項6】窒化アルミニウム焼結体からなる基材内に金属部材が埋設されており、前記基材と前記金属部材とが一体焼結されている金属包含材であって、前記基材の少なくとも一部が、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体からなることを特徴とする、金属包含材。

【請求項7】前記基材のうち、前記金属部材を包含する部分の相対密度が99.5%以上であることを特徴とする、請求項6記載の金属包含材。

【請求項8】前記金属部材が、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体に包含されていることを特徴とする、請求項7記載の金属包含材。

【請求項9】前記基材のうち、前記金属部材の一方の側にある第一の部分が、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体によって形成されていることを特徴とする、請求項6記載の金属包含材。

【請求項10】前記基材のうち、前記金属部材の他方の側にある第二の部分に、相対密度が97.5%以上、99.5%以下の窒化アルミニウム焼結体が存在していることを特徴とする、請求項9記載の金属包含材。

【請求項11】請求項6～10のいずれか一つの請求項に記載の金属包含材を備えている静電チャックであって、前記基材のうち誘電層側が、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体からなり、前記金属部材が電極であり、前記電極上に前記誘電層を介して被処理物を吸着するように構成されていることを特徴とする、静電チャック。

【請求項12】アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、窒化アルミニウムの電子スピ

ン共鳴法によるスペクトルにおいて、不対電子のg値が2.0000以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項13】アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が $5 \times 10^{11} \text{ spin}$ 以上であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項14】アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、350nm～370nmの波長領域に主要ピークを有していることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項15】アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下である窒化アルミニウム原料を1700℃～2000℃の温度および100kg/cm²以上の圧力下で焼結させることによって相対密度95.0%以上の窒化アルミニウム焼結体をいったん製造し、次いでこの窒化アルミニウム焼結体を1850℃以上の温度で熱処理することを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項16】アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、前記室温における体積抵抗率が $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である窒化アルミニウムを製造する方法であって、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下である原料からなる成形体の中に金属部材を埋設し、この成形体を1850℃～2200℃の温度および50kg/cm²以上の圧力下で焼結させることによって、窒化アルミニウムからなる基材内に金属部材が埋設されている金属包含材を得、ここで前記金属部材によって前記基材が実質的に第一の部分と第二の部分とに分けられており、前記第一の部分の厚さが10mm以下であり、これによって前記第一の部分を構成する基材として窒化アルミニウム焼結体を得ることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項17】窒化アルミニウムからなる基材内に金属部材が埋設されている金属包含材であって、前記金属包含材によって前記基材が実質的に第一の部分と第二の部分とに分けられており、前記第一の部分の厚さと前記第二の部分の厚さとの比率が1:2以上である金属包含材を製造するのに際して、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下である原料からなる成形体の中に前記金属部材を埋設し、この成形体を1850℃～2200℃の温度および50kg/cm²以上の圧力下で焼結させることを特徴とする、金属包含材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒化アルミニウム焼結

体およびその製造方法に関するものであり、また、窒化アルミニウム焼結体中に金属部材を埋設した、傾斜材料として使用できる金属包含材に関するものであり、特に、半導体製造装置において好適に使用できる静電チャックに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、半導体ウエハーの搬送、露光、CVD、スパッタリング等の成膜プロセス、微細加工、洗浄、エッチング、ダイシング等の工程において、半導体ウエハーを吸着し、保持するために、静電チャックが使用されている。こうした静電チャックの基材として、緻密質セラミックスが注目されている。特に半導体製造装置においては、エッチングガスやクリーニングガスとして、 ClF_3 等のハロゲン系腐食性ガスを多用する。また、半導体ウエハーを保持しつつ、急速に加熱し、冷却させるためには、静電チャックの基材が高い熱伝導性を備えていることが望まれる。また、急激な温度変化によって破壊しないような耐熱衝撃性を備えていることが望まれる。緻密な窒化アルミニウムは、前記のようなハロゲン系腐食性ガスに対して高い耐食性を備えている。また、こうした窒化アルミニウムは、高熱伝導性材料として知られており、その体積抵抗率が $10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上であることも知られている。また、耐熱衝撃性も高いことが知られている。従って、半導体製造装置用の静電チャックの基材を窒化アルミニウム焼結体によって形成することが好適であると考えられる。

【0003】 一方、半導体製造装置において、半導体ウエハーを保持するサセプターとして静電チャックを使用するためには、静電チャックの吸着力を高める必要がある。このために基材の固有抵抗を減少させる必要がある。例えば、特公平7-19831号公報においては、静電チャックの絶縁性誘電層の抵抗値を減少させて静電チャックの吸着力を向上させるために、体積固有抵抗の高い絶縁性材質に対して導体あるいは半導体を混合することによって、その体積抵抗率を $10^{11} \Omega \cdot cm$ 以下に制御している。また、特開平2-22166号公報においては、アルミナを主成分とするセラミックス原料を還元雰囲気下で焼成して静電チャック用の誘電体セラミックスを製造し、この際、原料中に、アルカリ土類金属および遷移金属を、酸化物の重量に換算して、それぞれ、1~6重量%、0.5~6重量%含有させた。この方法においては、例えば、アルミナセラミックス中に TiO_2 を混合することによって誘電率を向上させるのと共に、その体積抵抗率を $10^{11} \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ にまで低下させ、これによって高い吸着力を得ようとしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、高純度の窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率は $10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上であるために、半導体製造装置用の静電チャックの基

材として用いるには、体積抵抗率が高い。これによって十分な吸着力を得るためには、 $300 \mu m$ 以下の極めて薄い絶縁性誘電層を形成する必要がある。しかし、このように絶縁性誘電層が薄いと、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに接触したときに、長時間の使用中には、絶縁性誘電層の表面の反応物層のいずれかを起点として、絶縁破壊等が発生する可能性があることが判った。この観点からは、絶縁性誘電層の厚さを $500 \mu m$ 以上とすることが好ましいことが判明してきた。

10 【0005】 しかし、従来の窒化アルミニウム焼結体製の静電チャックにおいては、このように絶縁性誘電層を厚くすると、静電チャックの吸着力が低下し、特に体積抵抗率が高い低温領域においては、十分な吸着力を得ることが困難であった。例えば、ドライエッチングのプロセスを実施するのは、 $-50^\circ C \sim -60^\circ C$ の低温であり、また高密度プラズマCVDプロセスを実施するのは $100^\circ C$ 前後と比較的に低温であるが、これらの低温プロセスにおいては、所定の吸着力を安定して得ることは困難であった。

20 【0006】 ここで、窒化アルミニウムを基材として使用した静電チャックにおいて、前記した特公平7-19831号公報の記載に従って、窒化アルミニウム基材中に低抵抗材料を添加することも検討した。しかし、この静電チャックでは、低抵抗材料である金属等が基材の表面から離脱し、半導体汚染の原因となる可能性も否定できない。このために、例えば8インチウエハーのような、高純度半導体プロセスにおいては、好ましくない。

30 【0007】 本発明の課題は、静電チャックを $-60^\circ C$ 程度の低温領域から、 $300^\circ C$ 以上の高温領域に至る広い温度範囲で使用できるようにし、かつハロゲン系腐食性ガスやプラズマといった腐食性物質の作用に対しても安定にできるようにし、また静電チャックの基材からの金属等の離脱の可能性を最小限に抑制できるようにすることである。

【0008】 また、本発明の課題は、このような静電チャック等の半導体製造用途のように、高純度の基材の使用が要求されるプロセスにおいて、電気的装置として良好に使用できるような金属包含材を提供することである。

40 【0009】 また、本発明の課題は、金属不純物の含有量が少なく、かつ体積抵抗率が低い窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルミニウム以外の金属元素の含有量が $100 ppm$ 以下であり、室温における体積抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

50 【0011】 また、本発明は、アルミニウム以外の金属元素の含有量が $100 ppm$ 以下であり、窒化アルミニ

ウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、不対電子のg値が2.0000以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

【0012】また、本発明は、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピンの数が 5×10^{11} spin以上であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

【0013】また、本発明は、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下であり、カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、350nm～370nmの波長領域に主要ピークを有していることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

【0014】また、本発明は、窒化アルミニウム焼結体からなる基材内に金属部材が埋設されており、基材と前記金属部材とが一体焼結されている金属包含材であって、基材の少なくとも一部が、前記の窒化アルミニウム焼結体からなることを特徴とする、金属包含材に係るものである。

【0015】本発明者は、高純度の窒化アルミニウム粉末によって成形体を製造し、この際、成形体中に金属部材を埋設し、この成形体をホットプレス焼結法によって一体で焼結させる実験を行っていた。この研究の過程で、金属部材の少なくとも片側において、基材を構成する窒化アルミニウムの体積抵抗率が顕著に低下した焼結体が得られることを発見し、本発明に到達するに至った。このような現象は、高純度の窒化アルミニウム焼結体においては知られていないものである。

【0016】即ち、本発明の金属包含材は、窒化アルミニウムからなる成形体と金属部材とを一体に焼結しており、基材中に埋設された金属部材によって基材が実質的に二分されたときに、金属部材の少なくとも片側で、体積抵抗率が著しく低下した窒化アルミニウム焼結体が見いだされることを特徴とする。この際、成形体は一体に焼結されているのであり、第一の部分にのみ金属等の低抵抗材料を含有させることによって、第一の部分の体積抵抗率を小さく制御することはできない。このように、本発明の金属包含材は、基材を構成する窒化アルミニウムの基本的組成が、その全体にわたって一定に保持されていることを特徴としている。このため、半導体製造装置のように、低抵抗材料の窒化アルミニウム基材からの離脱を嫌う用途において、特に好適である。

【0017】本発明の金属包含材は、窒化アルミニウムからなる基材の内部に金属部材を埋設した各種の用途に適用することができ、特に不純物を嫌悪する環境下で使用される電極埋設品として特に好適に使用することができる。こうした用途としては、例えば、セラミック静電チャック、セラミックヒーター、高周波電極装置を例示することができるが、特に静電チャックに対して、き

わめて好適に使用することができる。

【0018】本発明の金属包含材を静電チャックとして使用すると、第一の部分の室温での体積抵抗率を $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下としているので、静電チャックとしての吸着特性を向上させることができる。この場合には、第一の部分（絶縁性誘電層として使用する）の厚さを500 μm 以上としても、電圧を印加したときに、電極から電荷が移動して絶縁性誘電層の表面に現れ、十分な吸着力を得ることが出来る。これによって、-60℃程度の低温領域から、300℃以上の高温領域までの極めて広い温度範囲において、8インチ以上の大型の半導体ウエハーを、十分に安定して吸着し、保持することができるようになった。

【0019】金属包含材の基材は、成形体の中に埋設されている金属部材と共に一体焼結されるので、基材を構成する窒化アルミニウムの組成は、第一の部分と第二の部分との間で本質的な相違はない。ここで、前記した高純度の窒化アルミニウム粉末を使用した場合も、ホットプレス法によって一体焼結することによって、相対密度95.0%以上の窒化アルミニウムを得ることができ

る。

【0020】本発明の金属包含材を製造するためには、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100ppm以下である窒化アルミニウム原料からなる成形体の中に金属部材を埋設し、この成形体を1850℃～2200℃で焼結させることによって、窒化アルミニウムからなる基材内に金属部材が埋設されている金属包含材を得る。ここで、金属部材によって基材が実質的に第一の部分と第二の部分とに分けられているが、この第二の部分の基材を切り出して、室温における体積抵抗率を測定したところ、 $3.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0021】しかし、これと同時に、第一の部分から切り出した窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下まで低下していることを確認した。つまり、第一の部分から切り出した基材の体積抵抗率は、第二の部分から切り出した基材の体積抵抗率と比較すると、 $\Omega \cdot \text{cm}$ の単位で見たときに、10～100倍のオーダーで低下していることが判明した。また、実際的には、第一の部分から切り出した基材の体積抵抗率を、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さくすることは、困難であった。

【0022】この金属包含材を傾斜材として使用するためには、特に第一の部分から切り出した窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率と、第二の部分から切り出した焼結体の体積抵抗率との比率を、1:10以上とすることが好ましい。

【0023】窒化アルミニウム粉末からなる原料中では、アルミニウム以外の金属元素の量を避けるべきであり、好ましくは100ppm以下とする。ここで「アル

ミニウム以外の金属元素」とは、周期律表のⅠa～ⅤⅠⅠa、ⅤⅠⅠⅠ、Ⅰb、ⅠⅠbに属する金属元素およびⅠⅠⅠb、ⅠⅤbに属する元素の一部(Si、Ga、Ge等)をいう。

【0024】まず、窒化アルミニウムの成形体に金属部材を埋設する。この過程では、次の方法を例示できる。
方法(1) 予備成形体を製造し、この予備成形体の上に金属部材を設置する。次いで、この予備成形体及び金属部材の上にセラミックス粉末を充填し、一軸プレス成形する。

方法(2) コールドアイソスタティックプレス法によって、平板状の成形体を2つ製造し、2つの平板状成形体の間に金属部材を挟む。この状態で2つの成形体及び金属部材をホットプレスする。

【0025】金属部材は、面状の金属バルク材であることが好ましい。この際、金属包含材が静電チャックである場合には、金属部材は、金属バルク材からなる面状の電極である。ここで、「面状の金属バルク材」とは、例えば、線体あるいは板体をらせん状、蛇行状に配置することなく、例えば、図2および図3に示すように、金属を一体の面状として形成したものをいう。

【0026】金属部材は、窒化アルミニウム粉末と同時に焼成するので、高融点金属で形成することが好ましい。こうした高融点金属としては、タンタル、タングステン、モリブデン、白金、レニウム、ハフニウム及びこれらの合金を例示できる。半導体汚染防止の観点から、更に、タンタル、タングステン、モリブデン、白金及びこれらの合金が好ましい。静電チャックによる被処理物としては、半導体ウエハーの他、アルミニウムウエハー等を例示できる。

【0027】本発明の金属包含材を製造するためには、好ましくは、金属部材の形態が金属バルク材であり、成形体において、金属バルク材の表面から見た第一の部分の厚さが、第二の部分の厚さよりも小さい。この場合、第一の部分および第二の部分の厚さとは、金属バルク材の表面から垂直方向に見たときの第一の部分および第二の部分の厚さを言う。好ましくは、第一の部分の厚さと第二の部分の厚さとの比率を1:2～1:50とする。

【0028】また、好ましくは、第一の部分の厚さを10mm以下とすることによって、第一の部分における体積抵抗率の低下が、より一層顕著に見られるようになった。ここで、前記したような傾斜材料としての金属包含材を製造するためには、第二の部分の厚さは10mmよりも大きくすることが好ましく、20mm以上とすることが特に好ましい。この上限値は特になく、製造すべき物品の寸法から決定される。また、本発明の金属包含材(傾斜材料としての)を製造するためには、焼結後の第一の部分の厚さを1mm以上、10.0mm以下とすることが好ましく、1.0mm以上、5.0mm以下とすることが更に好ましい。

【0029】第一の部分の厚さおよび第二の部分の厚さは、実際の製造上の安定性という観点からは、3.0mm以上とすることが好ましい。

【0030】また、上記の金属包含材において、第一の部分の厚さと第二の部分の厚さとを共に5mm以下として一体焼結させると、第一の部分を構成する窒化アルミニウム焼結体も、第二の部分を構成する窒化アルミニウム焼結体も、共にその体積抵抗率が $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に低下することも確認した。

【0031】この体積抵抗率をより一層低下させるためには、第一の部分の厚さを4.0mm以下とすることが一層好ましい。

【0032】本発明の金属包含材を製造するのに際して、更に好ましくは、金属部材の形態が面状のバルク材であり、この面状のバルク材の表面に対して垂直方向に加圧しつつ、一体焼結する。この際、傾斜材料としての金属包含材を製造する場合には、第一の部分の体積抵抗率と第二の部分の体積抵抗率との差を、傾斜材料として十分なほどに大きくするために、第一の部分の厚さと第二の部分の厚さとの比率を1:3以上とすることが好ましく、1:5以上とすることが更に好ましい。この際、第二の部分の厚さの比率の上限は原理的には存在しないが、実際の製造上の観点からは、前記したように、第一の部分の厚さと第二の部分の厚さとの比率を1:50以下とすることが好ましい。

【0033】こうした面状のバルク材としては、次を例示できる。

(1) 薄板からなる、面状のバルク材。

(2) 面状の電極の中に多数の小空間が形成されているバルク材。これには、多数の小孔を有する板状体からなるバルク材や、網状のバルク材を含む。多数の小孔を有する板状体としては、パンチングメタルを例示できる。ただし、バルク材が高融点金属からなり、かつパンチングメタルである場合には、高融点金属の硬度が高いので、高融点金属からなる板に多数の小孔をパンチによって開けることは困難であり、加工コストも非常に高くなる。この点、バルク材が金網である場合には、高融点金属からなる線材が容易に入手でき、この線材を編組すれば金網を製造できる。

【0034】こうした金網のメッシュ形状、線径等は特に限定しない。しかし、線径 $\phi 0.03\text{mm}$ 、150メッシュ～線径 $\phi 0.5\text{mm}$ 、6メッシュにおいて、特に問題なく使用できた。また、金網を構成する線材の幅方向断面形状は、円形その他、楕円形、長方形等、種々の圧延形状であってよい。ここで、1メッシュは1インチあたり1本という意味である。

【0035】金属部材を包含している成形体を加圧焼結させる際には、この焼成温度を本発明に従って1850～2200℃とするが、圧力は、 50kgf/cm^2 以上とすることが好ましく、 100kgf/cm^2 以上と

【0041】略円盤形状の基材1の側周面1dにリング状のフランジ1cが設けられており、基材1の内部に、

【0046】本発明者は、モリブデンからなる金属部材の両側で、基材である窒化アルミニウム焼結体の元素分

析を行ったが、モリブデン元素自体は、第一の部分においても、第二の部分においても、それぞれ元素分析の検出限界以下であった。つまり、モリブデンの窒化アルミニウムへの混入によって、その導電性が上昇したわけではないことを確認した。

【0047】ただし、モリブデン元素が、窒化アルミニウムの結晶の粒界に極微量存在し、エネルギーバンドを変化させた可能性までは否定できない。また、モリブデンからなる金属部材が焼成前の成形体への埋設の段階で微量含有していた炭素または酸素が、焼成時に第一の部分の表面へと向かって拡散し、あるいは逆にモリブデンからなる金属部材へと向かって拡散し、これらが何らかの影響を与えた可能性もある。

【0048】特に、金属部材の両側で体積抵抗率の著しく低い窒化アルミニウム焼結体が生成し、この体積抵抗率の低い窒化アルミニウム焼結体の内部に金属部材が包含されることがあった。例えば後述する図5(a)、図6(a)、図6(b)、図6(c)、図7に示す場合が、これに該当する。金属部材を窒化アルミニウム基材中に包含している構造においては、金属部材が窒化アルミニウムに対する一種の欠陥を構成しているので、前記したような金属包含材が急速に高温まで加熱されたり、あるいは低温と高温との間の熱サイクルにさらされたりした場合には、金属部材の周囲で基材が破壊し易くなる。しかし、体積抵抗率が低く、かつ緻密質である本発明の窒化アルミニウム焼結体の内部に、金属部材が包含されている構造においては、熱衝撃に起因する金属部材の破壊が特に生じにくい。

【0049】本発明者は、種々の条件および装置で各金属包含材を製造し、各金属包含材について、基材の各部分から焼結体を切り出し、各部分の窒化アルミニウム焼結体について詳細に検討した。各基材の形態について、図5(a)、(b)、図6(a)~(c)、図7を参照しつつ、説明する。

【0050】図5(a)に示す金属包含材25Aにおいては、基材の中に金属部材26が埋設されており、その外周部分27Aは鉛色または黄白色の焼結体によって構成されており、この焼結体の中に黒褐色または黒色の焼結体28Aが生成している。金属部材26は、黒褐色または黒色の焼結体28Aの中に包含されている。図5

(b)に示す金属包含材25Bにおいては、基材の中に金属部材26が埋設されており、その外周部分27Bは鉛色または黄白色の焼結体によって構成されており、この焼結体の中に黒褐色または黒色の焼結体28Bが生成している。金属部材26のうち、絶縁性誘電層側の表面は、鉛色または黄白色の焼結体27Bに対して接触しており、支持部分側の表面は、黒褐色または黒色の焼結体28Bに対して接触している。

【0051】こうした鉛色または黄白色の焼結体は、室温における体積抵抗率が $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、

$1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、不対電子のg値が2.0000以下であり、また、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が $5 \times 10^{17} \text{ spin}$ 以上である。また、この焼結体の相対密度は99.5%以上であることが好ましい。この焼結体の結晶組織を分析すると、窒化アルミニウム主結晶相の他には、いわゆる27R相(Al_2O_3 -7(窒化アルミニウム)相)はほとんどなく、球状のALON相が主であった。

【0052】本焼結体のスピン数は、 $6.0 \times 10^{17} \text{ spin/mg}$ 以上であることが好ましく、 $6.9 \times 10^{17} \text{ spin/mg}$ 以上が更に好ましい。室温における体積抵抗率は、 $8.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが一層好ましい。不対電子のg値は、1.9990以下とすることが一層好ましい。

【0053】これに対して、黒褐色または黒色の焼結体は、室温における体積抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、不対電子のg値が2.0040以上(2.0065以下)であり、前記スピン数が $4.5 \times 10^{17} \text{ spin}$ 以下(更に好ましくは $4.2 \times 10^{17} \text{ spin}$ 以下)である。また、この焼結体の相対密度は99.0%以上であることが好ましく、99.5%以上であることが一層好ましい。

【0054】この主結晶相は窒化アルミニウムであるが、副結晶相としてALONが生成していた。こうした窒化アルミニウムにおいては、典型的には、粒径3~4 μm の窒化アルミニウム結晶粒子中に、粒径0.1 μm オーダーのALON粒子が生成していた。

【0055】鉛色または黄白色の焼結体についても、黒褐色または黒色の焼結体についても、窒化アルミニウムの格子定数には、相違は見られなかった。つまり、窒化アルミニウム結晶相以外の結晶相の種類と体積抵抗率との間には、特に相関は見られなかった。また、窒化アルミニウム結晶粒子の平均的な大きさは黒褐色または黒色の部分においては3 μm 以下であり、鉛色または黄白色の部分においては3~4 μm であって、実質的に大きな相違は見られなかった。

【0056】一般的には、セラミックスの絶縁抵抗は、その結晶粒径が大きくなると、低下すると考えられる。これは、結晶粒界の抵抗が、結晶粒子の抵抗よりも大きい場合、結晶粒子が大きくなると、粒界の数が減少し、抵抗の総計が減少すると考えられるからである。しかしながら、本発明の高純度窒化アルミニウムの場合は、前記のように、粒径がほぼ同等であっても、体積抵抗率が異なるという、特異な性質を有していた。従って、窒化アルミニウムの体積抵抗率の変化は、結晶相の種類や粒径によるものだけではなく、窒化アルミニウム結晶相内部の欠陥構造および粒界の欠陥構造も影響しているものと考えられる。

10

20

30

40

50

13

【0057】図6(a)の金属包含材25Cにおいては、基材の外周部分は銑色または黄白色の焼結体27Cによって形成されており、焼結体27Cの内部に白色または白灰色の焼結体29Aが形成されている。金属部材26は焼結体27Cの内部に包含されている。図6

(b)、(c)の金属包含材25D、25Eにおいては、基材の外周部分は銑色または黄白色の焼結体27D、27Eによって形成されており、焼結体27D、27Eの内部に白色または白灰色の焼結体29B、29Cが形成されている。金属部材26は、焼結体27D、27Eの内部に包含されている。白色または白灰色の焼結体が占める部分の体積は、図6(b)の基材が最も多く、次いで、図6(a)、図6(c)の順番になっている。

【0058】図7の金属包含材25Fにおいては、基材の外周部分は銑色または黄白色の焼結体27Fによって形成されており、焼結体27Fの内部に白色または白灰色の焼結体29Dが形成されている。金属部材26のうち、絶縁性誘電層側の表面は、銑色または黄白色の焼結体27Fに対して接触している。金属部材26のうち、支持部分側の表面は、黒褐色または黒色の焼結体28Cに対して接触しており、焼結体28Cが、白色または白灰色の焼結板29Dに対して連続している。

【0059】ここで生じている銑色または黄白色の焼結体27Fは、相対密度が99.5%以上であり、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上であり、体積抵抗率は $10^1 \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、スピン数は $5 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、g値は2.000以下であった。また、この結晶相は27R相であった。これは、前記した銑色又は黄白色の窒化アルミニウム焼結体と類似した特性を有するものであるが、ただし結晶相が27R相であり、かつ平均結晶粒径が若干大きく、前記のものよりも若干体積抵抗率が低下する傾向が見られた。

【0060】つまり、この焼結体の微構造および電子的性質は前記したものとほぼ同じであるが、若干焼結が進行して結晶粒子が成長しており、これに伴って若干体積抵抗率が低下し、かつ結晶相に変化が生じたものと推定される。

【0061】白色の焼結体は、室温における体積抵抗率が $8.6 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、不対電子のg値が1.9981以下であり、前記スピン数が $9.5 \times 10 \text{ spin/mg}$ 以上である。また、この焼結体の相対密度は99.5%以下であり、通常は97.5%~99.0%である。

【0062】従って、白色または白灰色の焼結体のESR特性は、体積抵抗率が著しく低下した銑色または黄白色の焼結体と同程度であるが、気孔が生成したことによって体積抵抗率が上昇しているものと考えられる。特に、高温で焼成した場合には、基材の内部のうち、特に相対的に体積の大きい第二の部分(支持部分)の方で、

14

内部のCOガス等の蒸気圧が発生し、焼結体に気孔が生成する。焼結体の微構造が同じであっても、気孔率が低いと黒色、黒灰色に見え、気孔率が上昇するにつれて、白色ないし白灰色に見えるようになる。この焼結体は、27R相を含むこともあるが、27R相を含むかどうかは、焼成温度に依存しており、より高温で焼成した場合、27R相が生成し易い。

【0063】前記した電子スピン共鳴法(Electron spin resonance: ESR法)によるスペクトルによる不対電子のg値およびスピン数は、窒化アルミニウム結晶相内部や粒界の欠陥構造の構成を表しているものである。

【0064】この原理を簡単に説明する。不対電子は磁場下ではゼーマン効果によってエネルギー準位が分裂する。このエネルギー準位には、電子の軌道運動、近傍の原子の核磁気能率との相互作用が敏感に反応する。ESR法では、この分裂したエネルギー準位を測定することによって、不対電子を有する原子の近傍の原子および化学結合等に関する情報を知ることができる。

【0065】窒化アルミニウムにおいては、アルミニウムの不対電子のスピン数が、不対電子の存在している結晶場によって変化する。このスピン数は、理論的には自由電子では2.0000であり、相対論的補正で $g = 2.002316$ の値をとる。窒化アルミニウム結晶相中のAl原子、N原子は、4配位のウルツァイト構造を有しており、アルミニウム原子と3つの窒素原子とによって $s p^1$ 混成軌道を形成している。各試料のスピン数の値から、格子欠陥中の不対電子が、どのような結晶配位に存在しているのか、どのような元素が不対電子の周辺に存在しているのかを、知ることができる。

【0066】不対電子を有するAl原子に対して結合する原子の種類が変化すると、不対電子のスピン数ないしg値は、大きく変化する。上記のような大幅なg値の変化は、こうしたアルミニウムと結合する原子の種類の変化に帰するべきものである。即ち、この結合原子の種類が、窒素原子から、炭素原子またはアルミニウム原子に変わると、g値およびスピン数が大きく変化する。4配位構造のSi原子において、これと類似したスピン数の変化が生じていることが報告されている(「素材のESR評価法」アイビーシー出版第57頁参照)。

【0067】今回の測定で得られたg値およびスピン数の顕著な変化も、アルミニウム原子に4配位している原子の種類の変化に起因しているものと考えられ、即ち、アルミニウム原子に対してアルミニウム原子が結合している。

【0068】即ち、図8に示すように、アルミニウムに対して窒素原子が3個配位している状態に対しては、アルミニウムに配位している窒素原子がアルミニウムによって置換されると、g値は大きくなり、半値幅は小さくなる(ピークの幅が小さくなって、ピークがシャープになってくる)。

【0069】アルミニウムに配位している窒素原子の数が変化すると、 g 値が変化することは理解できる。ここで、窒化アルミニウム結晶相中には炭素原子や酸素原子も存在しているので、窒素原子の位置に炭素原子または酸素原子が置換することも想定できる。炭素原子や酸素原子が窒素原子の位置に置換すると、 g 値は減少するので、これらの原子による置換割合はきわめて小さいはずである。

【0070】鉛色または黄白色の焼結体においては、前記したようにピークの g 値が2.0000以下であり、かつピークがブロードであって、半値幅が大きい。このような試料においては、窒化アルミニウム結晶中に酸素が固溶し、即ち窒化アルミニウム結晶中の N^{3-} 部位(サイト)に O^{2-} が置換し、 Al^{3+} が欠損したものと考えられる。

【0071】各試料のESRスペクトルにおける吸収ピーク自体を比較すると、鉛色または黄白色の焼結体が、最も大きな吸収強度を有しており、半値幅も広い。これは、最も数多くの伝導電子が、上記の格子欠陥中にトラップないし捕捉されており、こうしたトラップされた伝導電子が電気抵抗の減少に寄与しているものと考えられる。

【0072】本発明者は、更にこうした点を明らかにするために、鉛色または黄白色の焼結体について、カソードルミネッセンススペクトルを測定した。

【0073】カソードルミネッセンスは、一般には、試料に対して電子線を照射したときの試料からの反射波の一種である。図9に模式図として示すように、励起電子が価電子帯から伝導帯へと励起され、価電子帯に正孔が生ずる。価電子帯と正孔との間のバンドギャップに対応する発光が生ずる。これと共に、結晶内に含まれる欠陥や不純物の作用によって、伝導帯とは別に局在電子準位が生ずると、局在電子準位の励起電子と価電子帯の正孔との再結合に伴い、発光が生ずる。従って、カソードルミネッセンスのスペクトルからは、エネルギーバンド構造、結晶性、結晶中に含まれる欠陥や不純物について、情報を得ることができる。

【0074】鉛色または黄白色の焼結体について、カソードルミネッセンススペクトルを測定した結果、例えば図11に例示するように、350~370nmの波長領域に強いピークを有していることを発見した。また、650~750nmの波長領域に、このピークの2倍波と思われる弱いピークを検出した。

【0075】また、本発明者は、比較対象として、窒化アルミニウム粉末に5重量%のイットリア粉末を添加して焼成することによって得られた高密度の焼結体を準備し、この焼結体についてカソードルミネッセンスを測定した。この結果、例えば図13に示すように、約340nm、500nm、600nmにそれぞれ弱いピークが観測された。

【0076】このような発光波長の相違は、発光種(バンドギャップ内の電子準位)の相違を示している。また、発光強度の相違は、不純物による電子濃度の相違を示している。特に、鉛色または黄白色の焼結体の場合に、350~370nmの波長領域に強い、シャープなピークが観測されたが、これは特定の不純物による電子濃度が高いことを示している。

【0077】また、本発明者は、鉛色または黄白色の焼結体について、カソードルミネッセンスによって、波長360nmの発光のマッピングを行った。この結果、360nmの発光は、窒化アルミニウム粒子内で観測されることがわかった。粒界部は暗く、この発光は見られなかった。これは、電子濃度が高い領域(局在電子準位が多い領域)が粒子内に分布しており、粒界部に分布していないことを示している。

【0078】また、本発明者は、鉛色または黄白色の焼結体について、X線マイクロアナライザー(EPM)によって酸素濃度の分布を測定した。この結果、粒子内に比較的多量の酸素原子が存在していた。これに対して、比較対象のイットリアを5重量%添加した焼結体の場合には、酸素濃度が相対的に低くなっていた。しかも、比較対象の焼結体内において酸素が相対的に多く存在している部分は、イットリアが存在している部分とほぼ重複していることがわかった。イットリアは窒化アルミニウム粒子内に固溶せず、粒界部に排出されることが知られている。従って、酸素原子のほとんどは、粒子内には存在せず、粒界に存在している。

【0079】以上の実験結果からわかるように、鉛色または黄白色の焼結体においては、窒化アルミニウム粒子内に相対的に多量の酸素原子が固溶しており、これが局在電子準位を提供し、粒子内抵抗の低下に寄与しているものと考えられる。これは、ESRスペクトルにおける吸収ピークの強度が高いこともとも整合している。

【0080】これに対して、イットリアを5重量%添加した比較対象の焼結体の場合には、焼結が進行する過程で粒子内からイットリウムが排出され、この際にイットリウムが酸素原子を粒界へと向かって持ち去る傾向がある。このために、粒子内の酸素原子が減少したものと考えられる。

【0081】本発明の焼結体を製造するためには、好ましくは、窒化アルミニウム粉末の成形体を、カーボンからなる被膜の中に包含または封入し、焼成する。この焼成方法自体は、ホットプレス法やホットアイソスタティックプレス法を採用できる。

【0082】成形体を、カーボンからなる皮膜の中に包含するためには、図10に示すような形態とすることができる。成形体20中には面状の金属バルク材9が埋設されており、金属バルク材9によって、成形体が、第一の部分20aと第二の部分20bとに分割されている。

前記したように、第一の部分20aの幅は、第二の部分

20bの幅よりも小さい。

【0083】上パンチ15Aと下パンチ15Bとの間に成形体20を設置する際に、成形体20の上側面と下側面とにグラファイト製のフォイル19Aと19Bとをそれぞれ設置する。成形体20および一对のフォイル19A、19Bを、各スペーサー18Aと18Bとの間に設置する。これと共に、成形体20の両側面を覆うようにグラファイト製のフォイル17を設置し、グラファイト製のフォイル19A、19Bおよび17によって成形体20を密封する。カーボン製のダイス14の中に、カーボン製のスリーブ16を介在した状態で、フォイル17および成形体20を設置する。加圧成形機を駆動し、上パンチ15Aと下パンチ15Bとによって、図10において上下方向に圧力を加え、かつ加熱する。

【0084】この場合においては、焼成時の圧力は50 kg/cm²以上とする。ただし、この圧力は、実際の装置の能力から見ると、0.5 ton/cm²以下とすることが好ましい。

【0085】上記においては、金属部材を埋設した高純度窒化アルミニウム成形体の一体焼結によって、金属部材から表面までの幅が比較的に小さい第一の部分において、体積抵抗率が特に低下した窒化アルミニウム焼結体が得られたことを報告した。本発明者は、更に、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100 ppm以下である窒化アルミニウム粉末からなる成形体を製造し、ただしこの成形体中に前記のような金属部材を收容することなく、焼結させて見た。この焼結の際の各条件としては、1850℃～2000℃の温度範囲、100～300 kg/cm²の圧力および2～5時間の焼成温度での保持時間という各条件を採用した。

【0086】この結果、窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率は最低でも $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であって、本発明におけるような体積抵抗率の著しい低下は観察されないことが判った。

【0087】また、本発明者は、アルミニウム以外の金属元素の含有量が100 ppm以下である窒化アルミニウム原料を成型して成形体を製造し、この成形体を1700℃～2000℃の温度および100 kg/cm²以上の圧力下で焼結させることによって、相対密度95.0%以上の窒化アルミニウム焼結体をいったん製造してみた。この成形体の色調は黒褐色であり、その体積抵抗率は、 $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内であった。次いで、この窒化アルミニウム焼結体を、1850℃以上の温度で、加圧することなく、不活性雰囲気下で熱処理して見た。この結果、窒化アルミニウム焼結体の色調は鉛色に変化し、その体積抵抗率が、やはり $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下まで顕著な減少を示すことを見いだした。この製造方法によれば、前記したような体積抵抗率の顕著に減少した高純度の窒化アルミニウム焼結体であって、かつ金属部材を含有した一体焼結体

としてではなく、単体として製造することができるようになった。

【0088】この場合には、熱処理を不活性雰囲気中または還元性雰囲気中で、常圧で実施することが好ましい。こうした雰囲気としては、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気が特に好ましい。

【0089】従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、更に、半導体ウエハーを設置するためのサセプター、ダミーウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置の基材として、使用することができる。

【0090】

【実施例】（実施例1）

図1および図2に示すような形態の静電チャックを製造した。還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。この粉末において、Si、Fe、Ca、Mg、K、Na、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、W、B、Yの含有量は、それぞれ100 ppm以下であり、アルミニウム以外の金属は、これら以外は検出されなかった。

【0091】この原料粉末を一軸加圧成形することによって、円盤形状の予備成形体を製造した。電極としては、モリブデン製の金網を使用した。金網は、直径φ0.12mmのモリブデン線を、1インチ当たり50本の密度で編んだ金網を使用した。この金網を、予備成形体中に埋設し、図10に示すような成形体20を製造した。図10に示すように、成形体20を型内に設置し、前述したようにして成形体20をカーボンフォイル内に密封した。1950℃の温度、200 kg/cm²の圧力および2時間の保持時間で、ホットプレス法によって、この成形体を焼成した。

【0092】得られた焼結体の絶縁性誘電層側の表面を機械加工し、絶縁性誘電層4の厚さを1mmとした。焼結体の背面側からマシニングセンターによって孔2を形成し、また端子10を電極9に接合した。支持部分8および絶縁性誘電層4を構成する窒化アルミニウム焼結体の相対密度は、98.0%以上であった。この静電チャックの寸法は、直径は200mmであり、厚さは8mmであった。

【0093】この静電チャックの各部分から試料を切り出し、分析を行った。まず、絶縁性誘電層4の色調は黄白色であった。これに対して、支持部分8側の色調は、黒色ないし黒褐色であった。この各部分の結晶構造および結晶相の分析結果および元素分析の結果は、前述した通りであった。

【0094】また、絶縁性誘電層4を構成する焼結体の体積抵抗率は、 $8.9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、非常

に抵抗値が低下していることが判明した。これに対して、支持部分8を構成する黒色ないし黒褐色の焼結体の体積抵抗率は、 $2.6 \times 10^1 \sim 2.8 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、絶縁性誘電層4よりも著しく体積抵抗率が大きいことが判明した。

【0095】また、絶縁性誘電層4および支持部分8からそれぞれ切り出した試料について、それぞれESRスペクトルを測定した。支持部分8のESRスペクトルにおけるスピン数 g 値は 2.0053 ± 0.0001 であり、そのピーク強度は大きく、ピークはシャープであった。絶縁性誘電層4においては、 g 値は 1.9980 ± 0.0001 であり、ピーク強度は大きく、ピーク形状はブロードであった。

【0096】この静電チャックの吸着力を、試料を切り出す前に測定した。図1に示す半導体ウェハー6の代わりに、面積1平方センチメートルの金属製小円板を吸着させ、これをワイヤーによって吸着面に対して垂直方向に引き上げ、脱着するのに必要な荷重をロードセルによって測定した。この結果、電圧を500V印加した場合、 100 g/cm^2 以上の高い吸着力をしめした。

【0097】また、この絶縁性誘電層4を構成する窒化アルミニウム焼結体について、300℃での体積抵抗率を測定したところ、 $5.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0098】(実施例1A) 実施例1と同様にして静電チャックを製造した。ただし、実施例1において、圧力を 100 kg/cm^2 とした。

【0099】こうして得られた静電チャックを構成する基材の各部分から、焼結体を切り出し、各焼結体の分析を行った。まず、基材の各部分の色彩は、図7に示すように分かれていた。黄白色の焼結体27Fの相対密度は99.8%であり、室温における体積抵抗率は $8.9 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ESRスペクトルにおけるスピン数は $1.1 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、ESRスペクトルにおける g 値は1.9980であった。

【0100】一方、白色の焼結体29Dの相対密度は97.8%であり、室温における体積抵抗率は $2.3 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ESRスペクトルにおけるスピン数は $1.3 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、ESRスペクトルにおける g 値は1.9978であった。また、黒褐色の焼結体からなる部分28Cが電極26に接触していることが確認された。

【0101】(比較例1) 実施例1において、ホットプレス時の温度を1800℃とし、圧力を 150 kg/cm^2 とし、1800℃での保持時間を3時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、基材の全体が黒色の焼結体によって構成されていることを確認した。基材の各部分から焼結体を切り出し、その特性を測定した。

【0102】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体の相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $6.0 \times$

$10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $1.2 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、前記 g 値は2.0049であった。支持部分8から切り出した焼結体の相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $3.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $2.5 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、前記 g 値は2.0062であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 3 g/cm^2 であった。

【0103】(比較例2) 実施例1において、ホットプレス時の温度を1800℃とし、圧力を 200 kg/cm^2 とし、1800℃での保持時間を5時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、基材の全体が黒色の焼結体によって構成されていることを確認した。

【0104】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体の相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $4.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $2.1 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、前記 g 値は2.0047であった。支持部分8から切り出した焼結体の相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $4.2 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $1.2 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、前記 g 値は2.0061であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 2 g/cm^2 であった。

【0105】(実施例2) 実施例1において、ホットプレス時の温度を1850℃とし、圧力を 200 kg/cm^2 とし、1850℃での保持時間を5時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図5(a)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0106】焼結体27Aの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $8.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $6.9 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、前記 g 値は1.9990であった。焼結体28Aの色調は黒褐色であり、相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $2.3 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $4.2 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、前記 g 値は2.0051であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 90 g/cm^2 であった。

【0107】(実施例3) 実施例1において、ホットプレス時の温度を1900℃とし、圧力を 200 kg/cm^2 とし、1900℃での保持時間を3時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図5(a)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0108】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27Aの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $2.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $7.5 \times 10^1 \text{ spin/mg}$ であり、

前記g値は1.9985であった。支持部分8から切り出した焼結体28Aの色調は黒褐色であり、相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $8.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $3.3 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は2.0042であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 120 g/cm^2 であった。

【0109】(実施例4) 実施例1において、ホットプレス時の温度を1900℃とし、圧力を 100 kg/cm^2 とし、1900℃での保持時間を5時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図5(b)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0110】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27Bの色調は鉛色であり、相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $1.1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9980であった。支持部分8から切り出した焼結体28Bの色調は黒褐色であり、相対密度は99.0%以上であり、体積抵抗率は $9.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $3.5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は2.0051であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 200 g/cm^2 であった。

【0111】(実施例5) 実施例1において、ホットプレス時の温度を2000℃とし、圧力を 200 kg/cm^2 とし、2000℃での保持時間を1時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図6(a)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0112】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27Cの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $8.2 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9979であった。支持部分8から切り出した焼結体29Aの色調は白色であり、相対密度は98.3%であり、体積抵抗率は $1.9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $9.5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9980であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 220 g/cm^2 であった。こうした白色の焼結体の生成は、ホットプレス温度が2000℃と高くなったことによって気孔が生成したためと考えられる。

【0113】(実施例6) 実施例1において、ホットプレス時の温度を2000℃とし、圧力を 100 kg/cm^2 とし、2000℃での保持時間を3時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図6(b)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0114】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27

Dの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $1.1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9975であった。支持部分8から切り出した焼結体29Bの色調は白色であり、相対密度は97.9%であり、体積抵抗率は $8.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $1.1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9975であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 190 g/cm^2 であった。実施例5に比べて、ホットプレス時の圧力が小さくなったことから、白色の焼結体が占める領域が拡大したものと考えられる。

【0115】(実施例7) 実施例1において、ホットプレス時の温度を2000℃とし、圧力を 150 kg/cm^2 とし、2000℃での保持時間を5時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図6(c)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0116】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27Eの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $9.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $2.1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9961であった。支持部分8から切り出した焼結体29Cの色調は白色であり、相対密度は97.8%であり、体積抵抗率は $2.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピン数は $1.2 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9972であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、 250 g/cm^2 であった。

【0117】(実施例8) 以下のようにして、実際に窒化アルミニウム焼結体を製造した。窒化アルミニウム原料としては、還元窒化法または直接窒化法によって製造した高純度粉末を使用した。各粉末において、Si、Fe、Ca、Mg、K、Na、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、W、B、Yの含有量は、それぞれ100ppm以下であり、アルミニウム以外の金属は、これら以外は検出されなかった。

【0118】この原料粉末を一軸加圧成形することによって、円盤形状の成形体を製造した。図10に示すような成形装置を使用し、成形体を型内に設置した。ただし、この成形体中には金属部材を挿入していない。実施例1と同様にして、この成形体をカーボンフォイル内に密封し、1800℃で2時間、 200 kg/cm^2 の圧力を加えながら、ホットプレス法によって焼成し、窒化アルミニウム試料を製造した。

【0119】この試料を熱処理した。ただし、熱処理温度を1900℃とし、1900℃での保持時間を2時間とし、窒素雰囲気下で行った。この結果、黄白色の窒化アルミニウム焼結体を得られた。この体積抵抗率は $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、ESRのg値は1.

9990であった。

【0120】(実施例9) 図4に示す静電チャックを製造した。還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。この粉末において、Si、Fe、Ca、Mg、K、Na、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、W、B、Yの含有量は、それぞれ100ppm以下であり、アルミニウム以外の金属は、これら以外は検出されなかった。電極としては、モリブデン製の金網を使用した。金網は、直径φ0.5mmのモリブデン線を、1インチ当たり15本の密度で編んだ金網を使用した。この金網と、モリブデン線からなる抵抗発熱体21とを、前記の粉末からなる成形体中に埋設した。図10に示すようにして、この成形体を、1900℃の温度、200kg/cm²の圧力および4時間の保持時間で、ホットプレス法によって焼成した。

【0121】得られた焼結体の絶縁性誘電層側の表面を機械加工し、絶縁性誘電層4の厚さを1mmとした。焼結体の背面側からマシニングセンターによって孔2を形成し、また端子10を電極9に接合した。支持部分8および絶縁性誘電層4を構成する窒化アルミニウム焼結体の相対密度は、99.0%以上であった。この静電チャックの寸法は、直径は200mmであり、厚さは12mmであった。この静電チャックの吸着力を、前記の実施例1と同様にして測定した。抵抗発熱体に電力を供給し、室温から300℃まで100℃間隔で吸着力を測定したところ、いずれの温度においても、60~100g/cm²の吸着力を示した。

【0122】この基材における焼結体の分布は、図5(b)に示すものであった。絶縁性誘電層から切り出した焼結体27Bの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、室温における体積抵抗率は $5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、300℃における体積抵抗率は $2.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピ数は $7.5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9965であった。支持部分8から切り出した焼結体28Bの色調は黒褐色であり、相対密度は99.0%以上であり、室温における体積抵抗率は $1.1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピ数は $2.1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は2.0044であった。

【0123】(実施例10) また、本発明者は、上記した実施例2~8において絶縁性誘電層をそれぞれ構成する各窒化アルミニウム焼結体について、300℃での体積抵抗率を測定した。この結果、 $10^8 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に低下していることを確認した。

【0124】(実施例11) 実施例1において、ホットプレス時の温度を1800℃とし、圧力を200kg/cm²とし、1800℃での保持時間を2時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。更に、この静電チャックを熱処理した。ただし、熱処理温度を1900℃とし、1900℃での保持時間を

2時間とし、窒素雰囲気下で行った。

【0125】この結果、図6(c)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27Eの色調は黄白色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピ数は $8.5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9990であった。支持部分8から切り出した焼結体29Cの色調は白色であり、相対密度は98.1%であり、体積抵抗率は $2.8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピ数は $9.5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9981であった。この静電チャックに対して電圧を500V印加した場合の吸着力は、130g/cm²であった。

【0126】本発明においては、例えば図5~図7に示したように、金属部材(特に電極)を相対密度99.5%以上の窒化アルミニウム焼結体内に包含させることによって、熱サイクルの繰返しに対する耐久性が向上する。

【0127】また、金属包含材においては、第二の部分側の少なくとも一部分を、第一の部分の焼結体よりも相対密度が低い焼結体によって構成することができ、好ましくは、相対密度97.5~99.5%の焼結体によって構成することができる。これによって、第二の部分側の機械的加工が非常に容易になり、製造コストが減少する。特に、図6(a)、(b)、(c)に示すように、静電チャックの基材のうち支持部分側の少なくとも一部を、相対密度97.5~99.5%の白色または白灰色の焼結体によって構成した場合には、この支持部分側に、端子を挿入するための挿入孔を形成するための機械的加工が容易になる。

【0128】(実施例12) 実施例1において、ホットプレス時の温度を2000℃とし、圧力を200kg/cm²とし、2000℃での保持時間を4時間とした。この他は実施例1と同様にして静電チャックを製造した。この結果、図6(a)に示すような焼結体の分布を有する基材が生成した。

【0129】絶縁性誘電層4から切り出した焼結体27Cの色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピ数は $9.0 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は1.9970であった。

【0130】この焼結体の表面をダイヤモンドペーストによって鏡面研磨し、カソードルミネッセンス法でスペクトルを観測し、その結果を図11に示した。図1において、縦軸は発光強度であり、横軸はルミネッセンスの波長である。350~370nmの波長領域に強いピークがあり、650~750nmの波長領域に弱いピークがある。

【0131】図12は、この焼結体の断面のセラミック

ス組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【0132】(比較例3)還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。この粉末において、Si、Fe、Ca、Mg、K、Na、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、W、B、Yの含有量は、それぞれ100ppm以下であり、アルミニウム以外の金属は、これら以外は検出されなかった。この窒化アルミニウム粉末95重量%と、イットリア5重量%とを混合した。この混合粉末を一軸加圧成形することによって、円盤形状の予備成形体を製造した。この成形体を型内に設置し、1950℃で4時間焼成し、焼結体を得た。

【0133】この焼結体の色調は鉛色であり、相対密度は99.5%以上であり、体積抵抗率は $8.7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、前記スピ数は $3.8 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ であり、前記g値は2.0007であった。

【0134】この焼結体の表面をダイヤモンドペーストによって鏡面研磨し、カソードルミネッセンス法でスペクトルを観測し、その結果を図13に示した。この結果、約340nm、500nm、600nmにそれぞれ弱いピークが観測された。

【0135】図14は、この焼結体の断面のセラミックス組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【0136】また、実施例12および比較例3の各焼結体について、X線マイクロアナライザー(EPMA)によって酸素濃度分布とイットリウム原子の分布とを測定した。この結果、比較対象のイットリアを5重量%添加した焼結体の場合には、酸素濃度が相対的に低くなっていた。しかも、焼結体内において酸素が相対的に多く存在している部分は、イットリアが存在している部分とほぼ重複していた。この重複部分は、図14の走査型電子顕微鏡写真に示す粒界部の位置とほぼ一致していた。

【0137】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明は、窒化アルミニウム質からなる基材の中に金属部材を埋設した金属包含材において、窒化アルミニウム中に低抵抗材料を添加することなく、金属包含材の体積抵抗率を制御した新たな窒化アルミニウム焼結体および静電チャックを提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用できる静電チャックの一部分を概略的に示す断面図である。

【図2】(a)は、図1の静電チャックの破断面を示す斜視図であり、(b)は、金網からなる電極を示す斜視

図である。

【図3】(a)は、電極として好適なパンチングメタル14を示す斜視図である。(b)は、電極として使用できる円形の薄板15を示す斜視図である。(c)は、電極として使用できる薄板16を示す平面図である。

【図4】本発明を適用できるヒーター付きの静電チャックの一部分を概略的に示す断面図である。

【図5】(a)、(b)は、それぞれ、本発明に係る金属包含材の基材内における各焼結体の分布を示す模式図である。

【図6】(a)、(b)、(c)は、それぞれ、本発明に係る金属包含材の基材内における各焼結体の分布を示す模式図である。

【図7】本発明に係る金属包含材の基材内における各焼結体の分布を示す模式図である。

【図8】アルミニウムと他の原子との結合状態と、ESRスペクトルのg値との関係を説明するための概念図である。

【図9】カソードルミネッセンスの原理を説明するための模式図である。

【図10】本発明の金属包含材を製造するのに好適なホットプレス法を説明するための、模式的断面図である。

【図11】本発明例の窒化アルミニウム焼結体について、カソードルミネッセンスの測定結果を示すグラフである。

【図12】本発明例の窒化アルミニウム焼結体のセラミックス組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

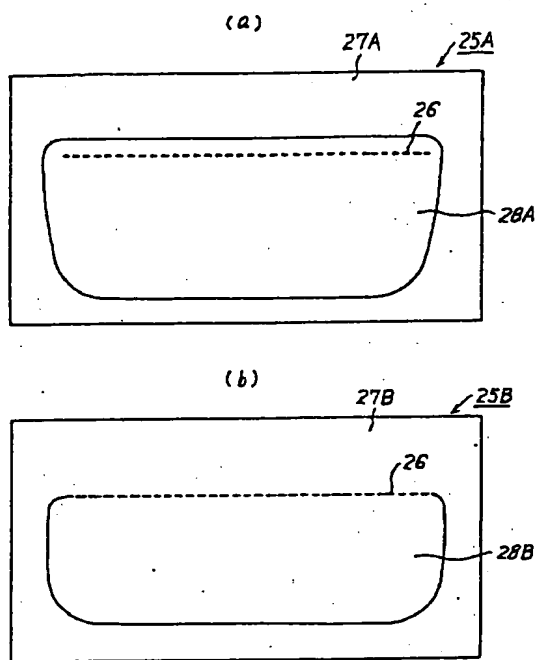
【図13】比較対象である、イットリアを5重量%添加した窒化アルミニウム焼結体について、カソードルミネッセンスの測定結果を示すグラフである。

【図14】比較対象である、イットリアを5重量%添加した窒化アルミニウム焼結体のセラミックス組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

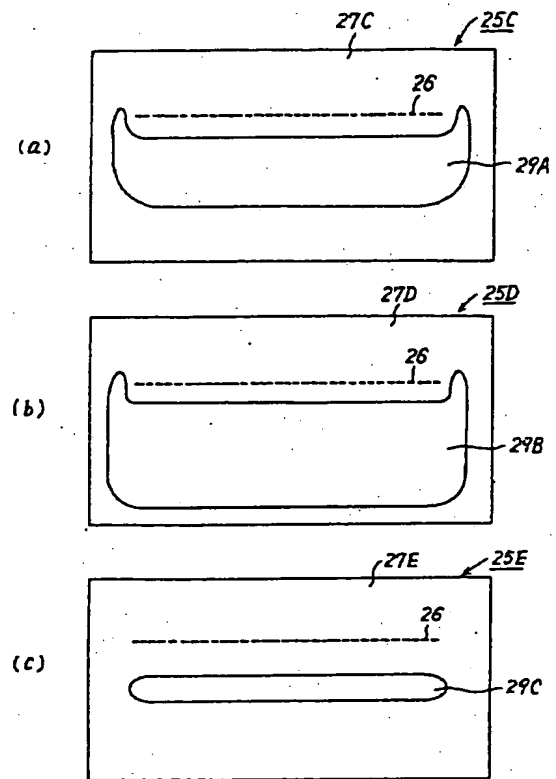
【符号の説明】

1 基材 4 絶縁性誘電層 6 半導体ウエハー
8 支持部分 15A、15B パンチ 16
スリーブ 17、19A、19B グラファイトフォ
イル 25A、25B、25C、25D、25E、2
5F 金属包含材 26 金属部材 27A、27
B、27C、27D、27E、27F 鉛色または黄白
色の焼結体 28A、28B、28C 黒褐色または
黒色の焼結体 29A、29B、29C、29D 白
色または白灰色の焼結体

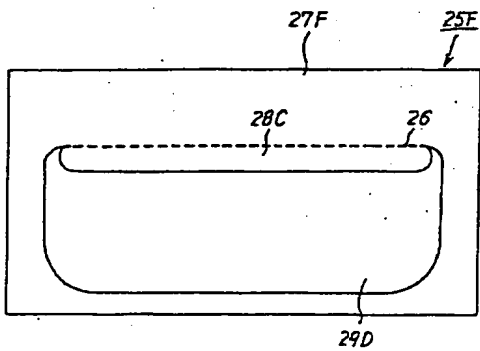
【図 5】



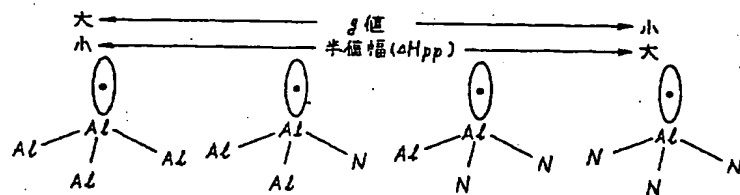
【図 6】



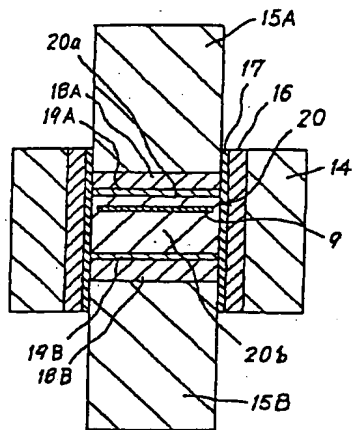
【図 7】



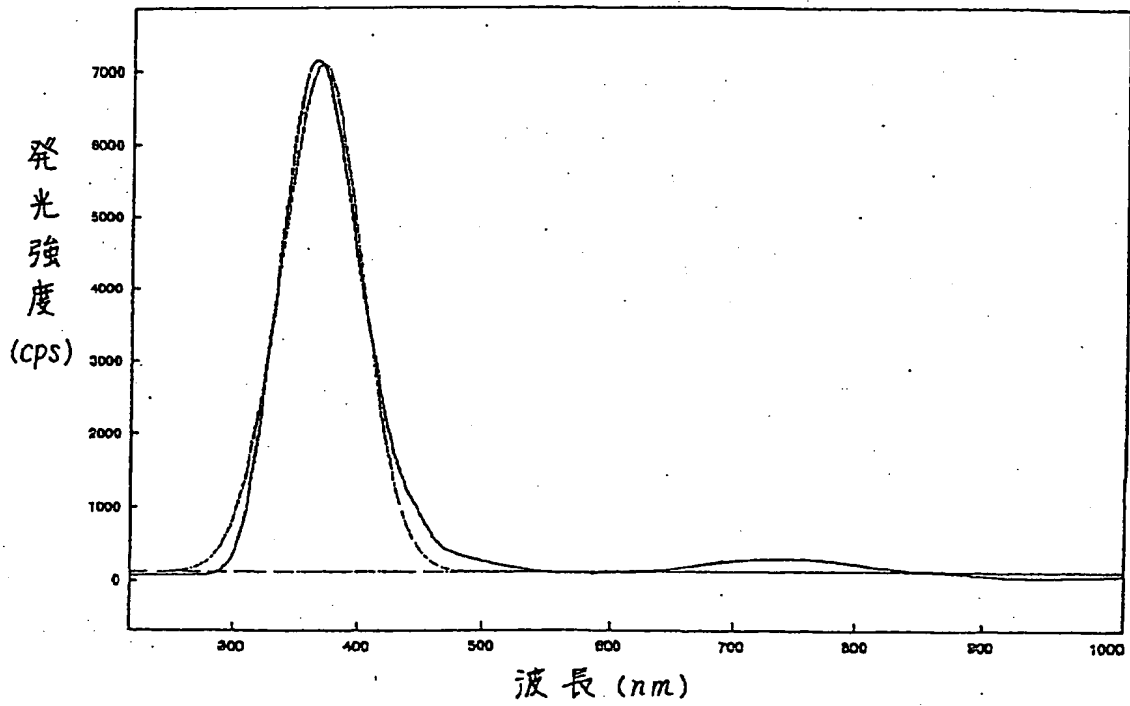
【図 8】



【図 10】

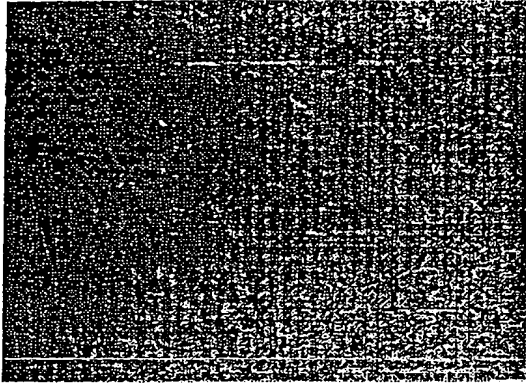


【図 11】



【図 1 2】

図面代用写真

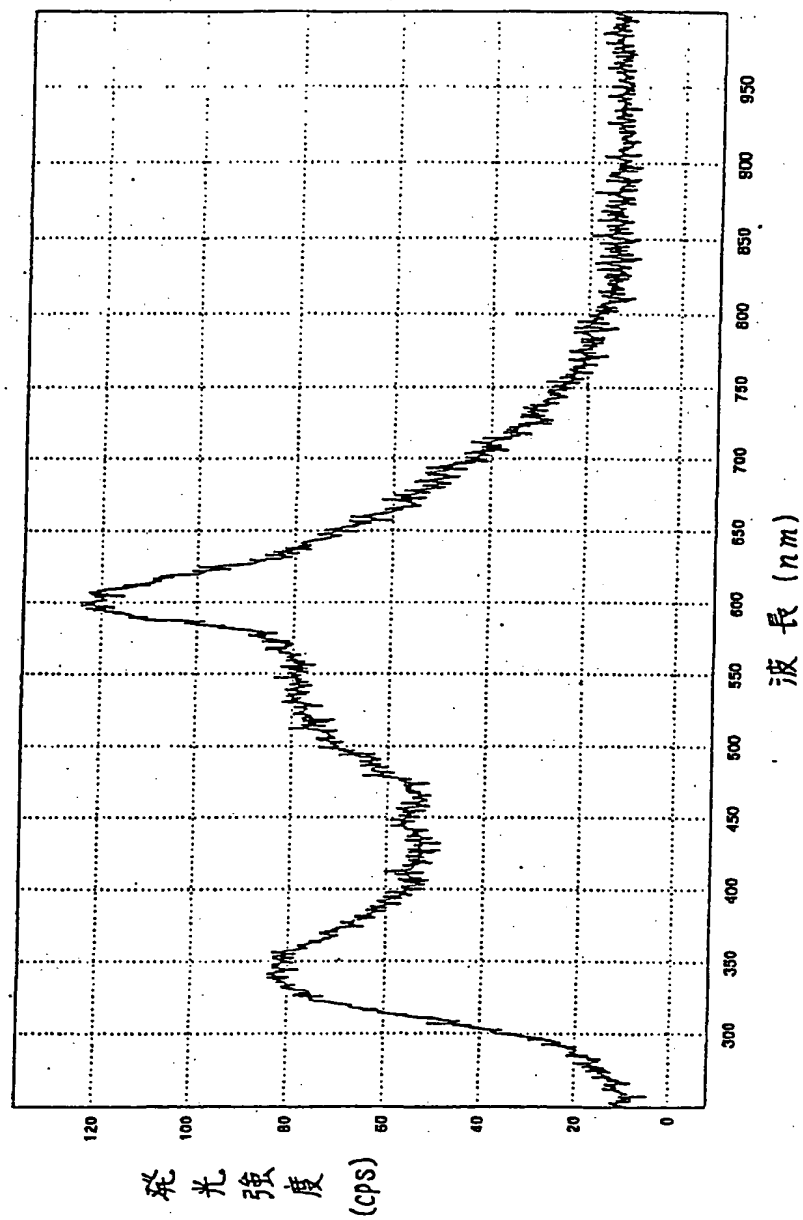


【図 1 4】

図面代用写真



【図 13】



フロントページの続き

(72) 発明者 小林 廣道

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日
本碍子株式会社内